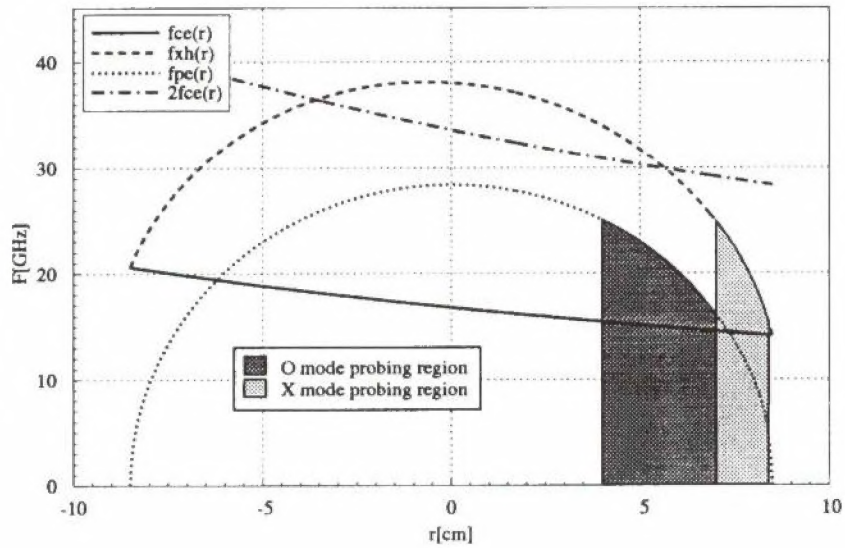


Figure 3: Regions probed in the plasma with *O* and *X* modes, considering a parabolic density profile with n_{em}=1×10^{19} m^{-3} and B_{to}=0.6T.

3.2 Validity of the model in its application to ISTTOK

Let us assume for the following calculations a parabolic model for the density profile given by

$$n_e(r) = n(0)\left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \tag{19}$$

with n(0)=1×10^{19}m^{-3} and a=8.5 cm.

In the cold plasma approximation a probing wave with frequency *f* propagates in the plasma without significant losses and not being affected by the magnetic field. This is accurate for most cases but important exceptions occur when $f \approx f_{ce}$ for the *O* mode or f=2f_{ce} for the *X* mode. Here warm plasma effects may be significant and interactions between the incident wave and the gyrating electrons can lead to strong absorption of the wave energy preventing it to attain the reflecting layer. Thus, some regions of the plasma may be inaccessible to reflectometry. Considering the assumed plasma densities for the tokamak ISTTOK and the commercially available oscillators (see Section 4.2), the band 16 — 25 GHz (*K* band) was chosen because it will allow the probing of a major part of the plasma density profile. Also, as this band is a standard one the microwave components are easily available. Figure 3 shows $f_{pe}(r)$, $f_{ce}(r)$, $2f_{ce}(r)$ and $f_{xh}(r)$ for the assumed profile model as well as the estimated regions that can be probed with *K* band (for B_{to}=0.6 T and $n(0)$=1×10^{19} m^{-3}): 4.0 — 7.0 cm with *O* mode and 7.0 — 8.3 cm with *X* mode, using the upper cutoff. It can be seen from figure 3 that there will be no absorption of the wave energy neither in *O* mode or in the *X* mode.

For the assumed profile model the WKB approximation can be used in the propagation region since for f ≥ 16 GHz ($\lambda \leq$ 1.875 cm) the inequality 10 is always satisfied. For *O* mode operation and 16 ≤ f ≤ 25 GHz the estimated width of the reflecting layers are typically 3.7 – 4.4 cm and the spatial resolution of profile measurements is between 1.0 – 1.3 cm.

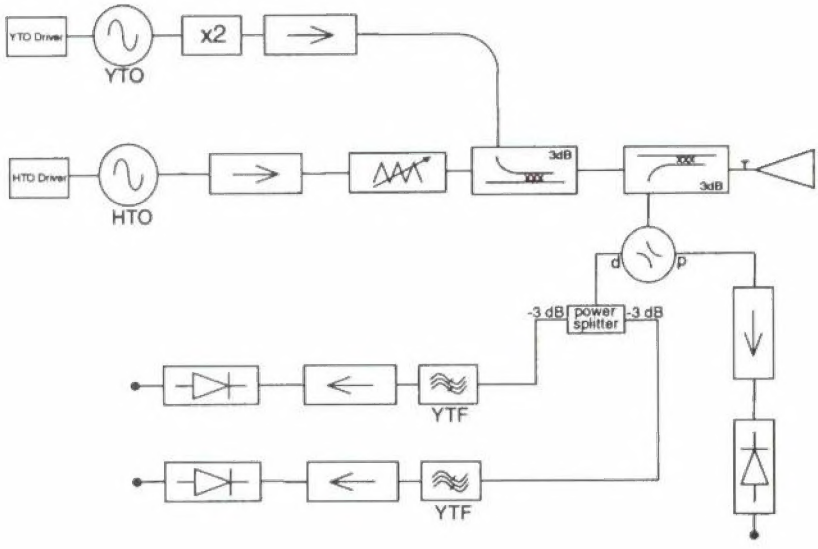


Figure 4: Circuit configuration

4 EXPERIMENTAL SETUP

4.1 Circuit configuration and system operation

The system was designed mainly to measure density profiles and to study radial correlation parameters of density fluctuations. In figure 4 the basic configuration of the system is shown. Two modes of operation can be chosen: *(i)* broadband swept frequency operation (switch in position *p*); *(ii)* fixed frequency operation (switch in position *d*). In the first case the signal emitted by the microwave source is sent into the plasma using a pyramidal antenna which will also be used for the reception. After reception the reflected signal is amplified and forward to the data acquisition system. In the second case, another wave is mixed with the first one by using a directional coupler and the resulting wave is then launched into the plasma. The reflected signal is divided in two parts; each part is filtered around the frequency corresponding to the incident wave by Yig Tuned Filters. After reception the signal is amplified and forward to the data acquisition system.

In order to obtain clear signals, the spurious reflections in the microwave circuits were kept as low as possible by minimizing the waveguides transitions and bends. The system will be placed close to the tokamak to ensure acceptable losses and circuit simpleness.

4.2 Microwave sources

Since there are two modes of operation (broadband and fixed frequency) the system will use two different microwave sources:

1. a HTO[3] , for density profile measurements. This oscillator provides ~ 10 mW of output power and enables sweeping times down to 1 μs. These are fast enough to get a reflected signal reasonably clean from the effects of plasma density fluctuations which is desirable in evaluating density profiles. This oscillator is also insensitive to the magnetic field and therefore it can be placed close to the machine. HTO oscillators are commercially available only in the *X* and *Ku* bands so an active frequency doubler will be used to get output frequencies in the range 16 — 25 GHz.

[3] Hyperabrupt Tuned Oscillator

2. a YTO[4] , providing ~ 40 mW of output power, to generate the second wave for the measurement of the plasma density fluctuations. YTO oscillators are sensitive to the magnetic field so a magnetic shield should be provided to avoid frequency drifts during the operation of the diagnostic.

The control of the oscillators will be made remotely by two drivers. For the YTO a digital driver of 12 bits is commercially available which is not the case for the HTO. So, a special driver shall be developed allowing sweeping times down to 10 μs.

4.3 Antenna

The diagnostic is a one-antenna system (the same antenna is used both for emission and reception). The antenna is to be placed near the plasma, in order to reduce losses, so it must have a reduced far field distance to enable measurements in the edge region of the plasma (at distances in the range 1 — 2 cm).

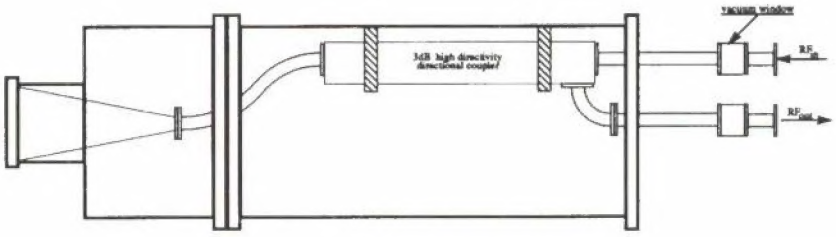


Figure 5: Extension to the original access port in order to meet the space restrictions of both the antenna and the directional coupler. The position of the vacuum windows is also shown.

4.4 Access port

To avoid contributions to the reflected signal from reflections in the microwave vacuum window and from the metallic walls of the access port the antenna and the directional coupler shall be installed inside the port. As the original size of the access port didn't meet the space requirements of the microwave components it has to be modified as shown in Figure 5. A metallic cylinder will be attached to the existent port in order to accommodate both the antenna and the directional coupler inside the port.

4.5 Detection system

The diagnostic shall be provided with an homodyne detection system. The reflected signals are detected using Schottky diode broadband detectors. The output is proportional to the cosine of the phase difference between the two signals (reflected signal and reference signal). As the definitive position of the diagnostic is not yet defined an estimated value of the attenuation can not be given. However, no attenuation problems are expected due to the frequencies involved (16 – 25) GHz and to the use of very sensitive detectors – detection threshold of – 50 dBm.

[4] YIG Tuned Oscillator

4.6 Waveguides and Vacuum windows

The system will use standard waveguides for the K band (WG20) with an attenuation ~ 0.4 dB/m. The vacuum seeling of the waveguides will be made by standard vacuum windows using mice discs with attenuations of the order of 0.1 dB. The position of the vacuum windows is shown in figure 5.

4.7 Control and data acquisition

4.7.1 *Control*

An Arbitrary Waveform Generator (AWG) will be used to control the drives of the microwave sources during both broadband and fixed frequency operation. In broadband operation the input to the HTO drive is a voltage ramp. The minimum voltage corresponds to the lowest frequency (16GHz) and the maximum to the highest one (25GHz). The ramp period determines the sweeping time (t_s). In fixed frequency operation the input to the two drives is a voltage corresponding to the selected frequency.

During fixed frequency operation the YIG filters will be controled by a specific control system. The input parameter to this system will be the frequency selected for each oscillator and its output the tuning voltage to the corresponding filter. In the case that frequency drifts of the microwave sources or filters occur the system should be improved to provide the maximization of the filter output filter. This is commonly known by "peaking" the filter.

The control of the AWG will be done from an IBM-PC compatible (operation computer) through its RS-232 port. Before the shot the operation computer programs the AWG with all the information needed to generate the control signals to the drives. The AWG enters then in standby mode until the general trigger provided by the ISTTOK acquisition system is received. Then it will generate the programmed waveforms and it will return the control to the operation computer after the shot. During the shot the clock output of the AWG will be used to control a Waveform Digitizer (WD) to ensure the maximum syncronism between the AWG and the WD. After digitalization the received signals will be forwarded to a fisical memory to be further processed.

4.7.2 *Data acquisition*

The acquisition rate (t_{aq}) to be used will depend, among other factors, on the frequency of the output signals. In order to estimate its value in broadband operation a numerical study was performed, where a parabolic model for the density profile and a sweeping time of 100 μs were considered.

t_s [μs]	t_{aq} [μs]	f_{aq} [MHz]
100	0.25	4
200	0.5	2
400	1.0	1
800	2.0	0.5
1000	2.5	0.4

Table 2: Values of t_{aq} and f_{aq} for different values of the sweeping time.

In order to keep the errors in the phase evaluation bellow 5%, more than 20 samples per fringe are required. The simulated signal has 15 fringes which

gives more than 300 points per sweep. For a sweeping time of 100 μs and considering 400 points per sweep the acquisition rate should be 250 ns. Table 2 shows t_{aq} and $f_{aq}=1/t_{aq}$ for different values of the sweeping time. As we can conclude from table 2 the maximum t_s to be used will determine the value of the required t_{aq} thus the WD characteristics.

In the choice of the maximum sweeping time it must be taken into account the duration of typical discharges in ISTTOK which will be between 25 – 40 ms. Assuming that some 20 profiles will be obtained during one shot and for a duration of 30 ms it can be seen that for t_s=1 ms f_{aq}=400 KHz. This takes into consideration the time needed for the reset of the oscillators. However shorter sweeping times are required in order to obtain "clear" reflectometric signals and also to allow the study of physical plasma phenomena occuring in short time scales.

On the other hand one of the final goals of the diagnostic is the study of density fluctuations. The range of fluctuations that will be studied determines the acquisition rate to be used during fixed frequency operation. For fluctuations in the range 10 — 300 KHz an acquisition rate f_{aq} > 600 KHz (*Nyquist* criterium) should be used in order to avoid aliasing problems.

From the above discussion we can see that the acquisition rate is determined by both the requirements of broadband and fixed frequency operation. Looking at table 2 and considering the fluctuations range it is considered reasonable that a WD at least up to 2 MHz should be available. This would provide sweeping times up to 200 μs and, in fixed frequency operation, sampling frequencies up to ~ $7f_N$ where f_N is the *Nyquist* frequency.

5 SUMMARY AND FUTURE DEVELOPMENTS

We have presented here the design of a broadband microwave reflectometric system in the K band (16 — 25) GHz to measure density profiles and to study density fluctuations in the ISTTOK plasma. Reflectometric experiments of radial correlation of fluctuations parameters can be done by operating the system in fixed frequency and using two oscillators to probe different layers simultaneously.

Short sweeping times can be achieved by the use of a HTO oscillator. This means that reflected signals will be less affected by fluctuations, which is desirable to get accurate density profiles. Also, short sweeping times allows several density profiles to be obtained during one discharge and thus enabling the study of the time evolution of the density profile with good time resolution in ISTTOK. In addition the effect of fast physical phenomena can be study measuring several density profiles during the event.

In the future we expect to improve the diagnostic with another reflectometer placed in a different toroidal position in order to study toroidal correlation of fluctuations parameters.

REFERENCES

[1] C. A. A. F. Varandas et al. A instalação em Portugal da primeira experiência de fusão nuclear: O tokamak IST-TOK. *Gazeta de Física*, 14(3), Setembro 1991.

[2] K. G. Budden. *Radio Waves in the Ionosphere*. Cambridge University Press, 1961.

[3] V. L. Ginzburg. *The Propagation of Electromagnetic Waves in Plasmas*}. Pergamon Press, 2 edition, 1970.

[4] F. Simonet. *Étude de la reflectométrie hyperfrequence en modes ordinaire et extraordinaire pour la mesure du profil radial et des fluctuations locales de la densit'é électronique dans les tokamaks*. PhD thesis, 1985.

[5] Hervé Bottolier-Curtet. Réflectométrie hyperfréquence pour la determination de la densité électronique et de ses fluctuations sur le tokamak PETULA-B. PhD thesis, Université de Paris-XI. Orsay, Septembre 1986.

[6] M. E. Manso et al. A microwave reflectometric system for the ASDEX tokamak. In *Proceedings on* 15th *European Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics*, pages 1127 — 1130. European Physical Society, June 1988.

[7] Costley A. E. and P. Cripwell. In *Proceedings on Cadarache Workshop on Electrostactic Turbulence*, page 89. Association EUR-CEA, 1989.

[8] Navarro et al. In *Proceedings on Cadarache Workshop on ElectrostacticTurbulence*, page 231. Association EUR-CEA, 1989.

[9] Garcia et al. Scattering effects of small-scale density fluctuations on reflectometric measurements in a tokamak plasma. In *Proceedings on* 16th *European Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics*, pages 1521 - 1524. European Physical Society, March 1989.

[10] X. L. Zou, L. Laurent, and J. M. Rax. Scattering of an electromagnetic wave in a plasma close to the cut off layer. application to fluctuation measurements. Technical report, Association EUR-CEA, 1990.

palavras-chave
keywords

THE DIFFICULTY OF ATTRIBUTING A PHYSICAL SIGNIFICANCE TO QUANTITIES WORK AND HEAT IN THE FIRST PRINCIPLE OF THERMODYNAMICS. THE RESOLUTION OF AN ENTROPY MAXIMIZATION CONTROVERSY *

Rodrigo de Abreu
Centro de Electrodinâmica, IST, UTL

RESUMO

Escolheram-se dois processos para evidenciar a dificuldade em atribuir significado físico à primeira Lei da Termodinâmica - $dU=dW+dQ$, dado não ser possível separar a troca energética entre dois subsistemas, dividindo-a em trabalho - dW, e calor - dQ, com significado energético (atribuído a cada um destes termos), mesmo que se admita que a transformação é "*quasi-estática*". Através da análise destes processos mostramos que a Primeira Lei não possui o significado que habitualmente se lhe atribui. A análise que se apresenta completa a recentemente publicada [3].

ABSTRACT

Two processes have been chosen to show the difficulty of attributing a physical significance to the first law - $dU=dW+dQ$, since it is not possible to separate the energetic exchange between two subsystems, dividing it into work - dW, and heat - dQ, with an energetic significance (attributed to each one of these terms), even if an "*quasi-static*" transformation is assumed. By analysing these processes we have show that the First Law does not possess the significance commonly attributed to it. The analysis developed herein completes one recently published [3].

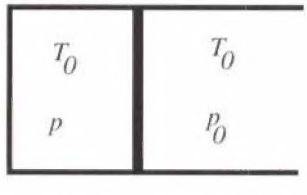
INTRODUCTION

The First Law of Thermodynamics led to a conceptual revision of the significance of work and heat, although the significance of these quantities is still controversial [2-6, 11-13, 21,22], which gives rises to contradictory formulations, (*Abbot* 1976, *Allis and Herlin* 1952, *Arzélies* 1968, *De Broglie, Callen* 1969, *Callen* 1987, *Curzon* 1979, *Copeland* 1982, *Fuchs* 1987, *Haase* 1969, *Landau* 1967, *Pauli* 1973, *Prigogine* 1968, *Kestin* 1966, *Serrin* 1986, *Truesdell* 1980, *Yuen* 1970). The conceptual difficulties associated with the physical significance of the First Law have been recently approached in the area of classic (non relativistic) Thermodynamics [3-6].

The processes analysed in this work make it possible to understand the difficulty of attributing a general physical sense to dW and dQ, although such quantities are identified in the literature with the elementary quantities work and heat commonly taken as signifying "energy transfer".

1 THE DIFFICULTY OF ATTRIBUTING A PHYSICAL SIGNIFICANCE TO QUANTITIES WORK AND HEAT IN THE FIRST LAW OF THERMODYNAMICS FOR AN ISOTHERMAL QUASI-STATIC PROCESS.

Let us consider the following picture



One mole of an ideal gas expands from pressure p until the pressure becomes equal to the atmospheric pressure p_0 [1]. The initial and final temperature is T_0.

* Por lapso este artigo não saiu na Técnica "Número Único de 1993 – Abril de 1994" entendendo-se que dá continuidade à matéria tratada no referido número.

Assuming that the pressures are not too different, that the piston thermal conductivity is large enough and that there exists a frictional force between the piston and the cylinder wall, Abbot consider the process "quasi-static" and isothermal [1]. Of course if during the process the temperature is T_0 we have

$$dU = -pdV + T_0 dS \qquad (1)$$

In fact, if $U=U(S,V)$,

$$\boldsymbol{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \boldsymbol{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \boldsymbol{d}S \qquad (2)$$

where $\boldsymbol{d}$ is the exterior derivative operator [26], $-(\partial U/\partial V)_s=+p$ is the pressure and $(\partial U/\partial S)_v=T=T_0$ is the temperature, constant and equal to the atmosphere temperature during the process.

We therefore have

$$dU = \langle \boldsymbol{d}U, d\boldsymbol{P} \rangle \qquad (3)$$

where $d\boldsymbol{P}=dV\boldsymbol{I}+dS\boldsymbol{J}$ is an elementary displacement in space of variables V and S.

Relation (1) is valid, whether the expression of the first law $dU=dW+dQ$ has or not a physical significance [3-6].

It is however, usual to state the validity of

$$dW = -pdV \qquad (4)$$

and of

$$dQ = TdS \qquad (5)$$

in a "quasi-static" transformation [1,14,15,23,28], although (4) and (5) are only valid in a reversible transformation ([18,3,4,5,6]).

Let us consider *by an absurd assumption(the assumption of Abbot and Van Ness)* that, in the transformation considered, $dU=dW+dQ$, where dW and dQ are given by (4) and (5).

The volume variation, after the piston is unblocked, is

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \frac{RT_0}{p_0} - \frac{RT_0}{p} \qquad (6)$$

where V_2 and V_1 are the final and initial volumes of the gas.

Assuming (4) [1,25] , the atmosphere "work" is $W_0=p_0(\Delta V)$, we have

$$W_0 = \frac{RT_0}{p}(p - p_0) \qquad (7)$$

Considering that the internal energy is only a function of temperature, and $\Delta U+\Delta U_0=0$ between two equilibrium points, we have $\Delta U_0 = 0 = W_0 + Q_0$, Hence $Q_0 = -W_0$.

By making the entropy variation $\Delta S_0 = Q_0/T_0$ we have

$$\Delta S_0 = -\frac{R}{P}(p - p_0) \qquad (8)$$

If adopting the same procedure with gas [1], and assuming that the thermal conductivity of the walls is so high that T_0 is the temperature which can be considered to exist throughout the "quasi-static" process we shall have

$$dU = 0 = dW + dQ, \quad dQ = -dW, \quad dQ = pdV, \quad dQ = \frac{RT_0}{V}dV.$$

By making $dS = dQ/T_0$ we have

$$\Delta S = R\ln\frac{V_2}{V_1} = -R\ln\frac{p_0}{p} \qquad (9)$$

In this way $$Q = T_0\Delta S = -RT_0\ln\frac{p_0}{p} \ .$$

is different [1] from $$-Q_0 = -T_0\Delta S_0 = -\frac{RT_0}{p}(p - p_0) \ .$$

If these quantities (Q and Q_0) have the physical significance of "heat exchange" between the two subsystems we have clearly a paradox. Without introducing a frictional force that may account for the slowness of the piston movement and for the inequality of ($-Q_0$) and Q [1], we think it is necessary to discard the identification of dW with $-pdV$ and of dQ with TdS, except in well defined conditions with an obvious physical significance [3-6]. However, for such situations, the energy conservation law is sufficient [4,5,6,11,12].

The entropy changes (8) and (9) can be calculated with relation (1). The relation (5) ($dQ=TdS$) is only a mathematical relation. It is also important to note that the "quasi-static" condition is not necessary for the validity of (8) and (9), because the entropy change is the same for whatever process between the same equilibrium points.

2 RESOLUTION OF AN ENTROPY MAXIMIZATION CONTROVERSY

Another related and subtle error in this matter can be found in the paper of *Curzon and Leff* published in *AJP*[18]. The authors claim to have resolved an entropy maximisation controversy. The model considered is a composite system consisting of two "adiabatically" isolated subsystems separated by a movable impermeable pistonlike wall (we obtain the "atmospheric" pressure p_0 from the previous example if one of these subsystems is large enough). If the piston is blocked there is no flux of energy between the subsystems although the temperature of subsystems 1 and 2 can be different.

Using the *Curzon and Leff* notation and meanings we can write for subsystems 1 and 2

$$S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U - U_1, V - V_1) \ , \qquad (1)$$

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0 \qquad (2)$$

and

$$T_1 dS_1 = dU_1 + p_1 dV_1 \ , \qquad (3)$$

$$T_2 dS_2 = dU_2 + p_2 dV_2 \ . \qquad (4)$$

But *Curzon and Leff* adopt the "first law", admitting obvious and a priori meanings for dQ_i and dW_i

$$dQ_i = dU_i + dW_i \ . \qquad (5)$$

Although they realise that "(5) is not generally equivalent term by term to (3) and (4)" (these authors explicitly refer Callen's error), they commit another subtle error. Once again this error has its origin in the "first law" equation and in the connection between the "first" and the "second law" [3-6].

If we add (3) and (4), assuming the piston kinetic energy change is zero because we are considering two points where the piston is at equilibrium (see Appendix)

$$T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = (p_1 - p_2)dV_1 \ . \qquad (6)$$

If $p_1=p_2$, then $T_1dS_1+T_2dS_2=0$ and, of course, if $T_1 \neq T_2$, $dS>0$. We can have a process if $dS>0$ and this can be obtained with $dS_1.dS_2<0$. If $T_1>T_2$ we obtain $T_1dS_1+T_2dS_2=0$ with $dS_1<0$ and $dS_2>0$. If $T_1>T_2$ the piston, as Feynman pointed out [3-6,21,32], transfers energy from subsystem 1 to subsystem 2. This energy transfer with a zero thermal conductivity (if the piston is blocked no energy flows from 1 to 2) is obviously a gedanken experiment, but we can easily obtain (from the initial conditions $p_1=p_2=p$ and $T_1>T_2$) the equilibrium condition imposing $T_1=T_2=T$. This transformation has variations, $\Delta S>0$ and $\Delta S_1<0$ (the energy and the volume of subsystem 1 decrease).

Curzon and Leff reach another conclusion. They affirm that the existence of an irreversible process with $p_1=p_2$ is impossible. This is not so as stressed above.

The absurdity originates in equation(5) and (6) of *Curzon and Leff's* paper.

In fact, *Curzon and Leff* write (they refer *de Groot and Mazur, A. Katchalsky,* and *Glandsdorff* and *Prigogine*).

$$T_i dS_i > dQ_i \qquad (i=1,2)$$

Then, if we assume (as *Curzon and Leff* do) that dQ_i has a clear physical meaning, for an "adiabatic" piston $dQ_i=0$ and $T_idS_i>0$.

The entropy principle only imposes that

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0$$

This can be achieved with $T_1dS_1<0$ and the conclusion of *Curzon and Leff* about the inequality of the pressures p_1 and p_2 is obviously false.

Since $$dS = dS_1 + dS_2 > 0$$

it is possible to achieve and reconcile *Feynman* result based on a microscopic kinetic analysis (the equality of pressures and temperatures, $p_1=p_2$ and $T_1=T_2$) with an energy-entropy formulation [9,3-6].

In fact only when the system attains equilibrium, $dS=0$ (it is interesting to see *Callen's* analysis based on the first law [15]). Therefore

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{p_1}{T_1}dV_1 + \frac{dU_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2}dV_2 + \frac{dU_2}{T_2}$$

with $dV = dV_1 + dV_2 = 0$ and $dU = dU_1 + dU_2 = 0$.

This being so $$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1 + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1$$

The equilibrium condition $dS=0$ leads to $T_1=T_2$ and $p_1=p_2$ [15]. *Feynman's* analysis is correct but *Callen's and Curzon's* is not (see Appendix 2).

CONCLUSIONS

Two processes have been used to show that the First Law introduced by *Clausius* [13,22] leads to separate the energetic interaction into work and heat terms [14,15,18,19].

The separation of the energetic interaction between two subsystems by dividing it into work and heat terms, cannot have a precise and general significance [34]. We have analysed two particular cases which can help to understand the difficulty of this separation.

A terminology corresponding to well-defined physical entities is of fundamental importance for the study of the interaction between subsystems [4-6]. We are firmly convinced that the First Law of Thermodynamics introduced

by *Clausius*[22] gives rise to formalisms whose physical significance, as demonstrated through two particular cases, cannot be generalised (see Appendix 2).

Appendix 1

If the piston kinetic energy change is not zero (dE_{kin}=0) we have $dU_1+dU_2+dE_{kin}=0$.

But $dE_{kin}=+p'_1dV_1+p'_2dV_2$ where p'_1 and p'_2, the pressures on the moving piston, are equal to p_1 and p_2
when the piston component velocity $\dot{x}_1$ is equal to zero.

Therefore when $\dot{x}_1 = 0$ we have

$$-p_1dV_1 + T_1dS_1 - p_2dV_2 + T_2dS_2 = -p'_1\,dV_1 - p'_2\,dV_2$$

or

$$T_1dS_1 + T_2dS_2 = 0\,.$$

If $\dot{x}_1 \neq 0$,

$$T_1dS_1 + T_2dS_2 = (p_1 - p'_1)dV_1 + (p'_2 - p_2)dV_1\,.$$

If $p_1>p_2$ then $dV_1>0$, $p'_1<p_1$ and $p'_2>p_2$.

If $p_1<p_2$ then $dV_1<0$, $p'_1>p_1$ and $p'_2<p_2$.

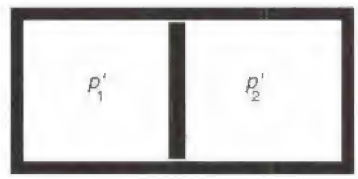
Therefore

$$T_1dS_1 + T_2dS_2 > 0\,.$$

Appendix 2

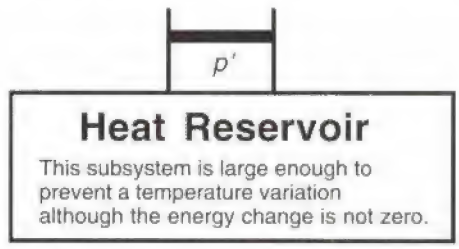
Why is this controversy not solved or, and this is even stranger, why do some authors refuse to accept the existence of difficulties although the existence of incompatible formulations is a fact? (see the comparison between some formulations in the second table below).

The following figure corresponds to the model considered in the text. Let's call this model, model 1.



Model 1

The other model we need to consider is represented on the following figure:



Model 2: the paradigm of thermodynamics... [4, 5]

For model 1, the pressures p'_1 and p'_2 are the dynamical pressures [5,8] at sides 1 and 2. We can write

$$dW_{diss} = d\overline{U} = dU_1 + dU_2\,.$$

If we choose as the "system" the subsystem 1, and if we make $U_1=U$, we have

$$dW_{diss} = dW_{diss_1} + dW_{diss_2} = dU + dU_2 \ .$$

Obviously, we can (as always!), write

$$-dW_{diss_1} + \underline{\underline{d}}Q_1 = dU_1 \qquad \text{and} \qquad -dW_{diss_2} + \underline{\underline{d}}Q_2 = dU_2$$

and, of course $\underline{\underline{d}}Q_1 + \underline{\underline{d}}Q_2 = 0, \quad dW_{diss_i} = -p_i dV_i \qquad (i=1,2).$

But, we can also write

$$dU = -pdV + TdS \qquad \text{and} \qquad dU = đW + đQ$$

with $$đW = -pdV \qquad \text{and} \qquad đQ = TdS \ .$$

Therefore, we can write

$$dU = -p' dV + \underline{\underline{d}}Q = \underline{\underline{d}}W + \underline{\underline{d}}Q \ ,$$
$$dU = -pdV + TdS = đW + đQ \ .$$

But, for model 2, and for a reversible transformation we have

$$dW = đW = \underline{\underline{d}}W = -pdV,$$
$$dQ = đQ = \underline{\underline{d}}Q = TdS$$

With generality, we have only

$$-p' dV + \underline{\underline{d}}Q = -pdV + TdS,$$
$$-(p' - p)dV = TdS - \underline{\underline{d}}Q.$$

If $dV<0$, $p'\geq p$

(= if the transformation is reversible).

If $dV>0$, $p'\leq p$, then

$$TdS - \underline{\underline{d}}Q \geq 0 \Leftrightarrow TdS \geq \underline{\underline{d}}Q$$

For model 2, we have

$$dQ = \underline{\underline{d}}Q \ \text{(in fact } d\overline{U} = dU + dU_F = -p' dV = dU - dQ \text{)} \qquad [5]$$

and, therefore $TdS \geq dQ$.

For a adiabatic (model 2) $dQ = 0$ and, therefore $dS \geq 0$.

For model 1, we have $T_i dS_i \geq dQ_i$ or $dQ_i \leq 0$ (i=1,2) as long as $dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$ is verified.

The several infinitesimal quantities have integrals between near points, approximately equal. This explains why the experimental results agree with an approximate theory. Of course we can have a cumulative effect and the integrals are completely differents IF THE POINTS ARE SUFFICIENTLY DISTANT [7,8] (about the meaning of physically small quantities and mathematics see the interesting article of *Francine Diener and Marc Diener*, Les applications de l'ánalyse non standard, *La Recherche*, 206, 1989).

The following table summarises some of the possible concepts of heat.

Table I *Possible concepts of heat*

Heat 1	Internal Energy U	$W=\Delta U$
Heat 2	Heat exchange	$dQ=-dUF$
Heat 3	Heat 3 $đQ$	$dU=-pdV+đQ$
Heat 4	Heat 4 $\underline{d}Q$	$dU=-p'dV+\underline{d}Q$
Heat 5	Heat 5 dQ_5	$dU=-p_{ext}dV+dQ_5$

The following table gives some typical examples of different formulations of thermodynamics (*Allis and Herlin* formulation is remarkable).

Table II *Different formulations of thermodynamics*

Author	*Allis*	*Huang*	*Reif*	*Callen Ed. 1987*	*Rumer & Rivkin*
Quasi-static	slow	Equilibrium points	Equilibrium points	Equilibrium points	Equilibrium points
Reversible	$dW=-pdV$ QS is not equivalent to reversible (p. 85) Q.S.≠>Rev. Rev.≠>Q.S.	The transformation can be reversed. Rev.=>Q.S. Q.S.=>Rev.	The transformation can be reversed versed. p. 93 Rev.=Q.S. Q.S.=>Rev.	The transformation can be reversed Q.S.=>Rev. Rev.=>Q.S.	The transformation can be reversed. Q.S.=>Rev. Rev.=>Q.S.
Work	$dW=-pdV$ For a reversible	$dW=-pdV$ For a reversible see p. 4 and 7	$dW=-pdV$ For a reversible (or quasi-static)	$dW=-pdV$ For a reversible	$dW=-pdV$ For a reversible or irreversible transformation
Heat and the First Law	$dQ=dU-dW$ $dQ=TdS$ for rav. $dU=-pdV+T$ dS for rev.	$dQ=dU-dW$ $dQ=TdS$ for rev. $dU=-pdV+T$ dS for rev.	$dQ=dU-dW$ $dQ=TdS$ for rev. or Q.S. $dU=-pdV+T$ S for rev. or Q.S.	$dQ=dU-dW$ $dQ=dU+pdV$ This expression is valid for Q.S. $dQ=TdS$ for Q.S.	$dQ=dU+pdV$ This expression is valid for QS or for irreversibles. $dQ=TdS$ only for a QS

Each author is partially correct. Because each one partially knows the inconsistency of other formulations they try to solve the points they know are incorrect. Of course a synthesis can be achieved.

For example, *Allis, Herlin* [10] and *Huang* [24] know the incorrectness of thinking of a quasi-static transformation as a reversible one (*Reif* formulation [29]) or the incorrectness associated with *dQ=TdS* for quasi-static irreversible transformations (*Callen* formulation). But *Callen* knows that *dU=-pdV+TdS* is valid for "quasi-static" irreversible transformations. Then he wrote *Callen* [16]:

> *"A monoatomic ideal gas is permitted to expand by a free expansion from* V *to* V+dV *(recall problem 3.4-8). Show that*
>
> $$dS = \left(\frac{NR}{V}\right)dV$$
>
> *In a series of such infinitesimal free expansions, leading from* V_i *to* V_f *show that*
>
> $$\Delta S = NR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$
>
> *Whether this atypical (and infamous) "continuous free expansion" process should be considered as quasi-static is a delicate point. On the positive side is the observation that the terminal states of the infinitesimal expansions can be spaced as closely as one wishes along the locus. On the negative side is the realisation that the system necessarily passes through nonequilibrium states during each expansion; the irreversibility of the micro expansions is essential and irreducible. The fact that* dS>0 *whereas* dQ=0 *is inconsistent with the presumptive applicability of the relation* dQ=TdS *to all quasi-static processes. We define (by somewhat circular logic!) the continuous free expansion process as being "essentially irreversible" and non quasi-static."*

Callen refers to the criticism of a "continuous free expansion" (see for example *Allis, Herlin and Huang*) with the peculiarity of *Callen's* analysis, a quasi-static is not necessarily reversible but *dQ=TdS* for a quasi-static (note that *Reif's* formulation is another, because he defines a reversible transformation as quasi-static).

But at p.15 *Callen* had prevent any possible internal inconsistency, the major criterium for evaluate science: "*In practice the criterion for equilibrium is circular. Operationally, a system is in an equilibrium state if its properties are consistently described by thermodynamic theory!* " (The exclamation mark is due to *Callen*, not mine!)

By definition *Callen* says that a specific quasi-static process ("a succession of equilibrium points") is "nonquasi-static"! When the important point is that for this process *dU=-pdV+TdS* is verified although *dW≠-pdV* and *dQ≠TdS*, although *đW=-pdV* and *đQ=TdS*. The quantities *đW* and *đQ* has not the physical significance that *Callen* thinks that must have and the analysis of *Callen's* book [15] about model 2 is a clear example of that. To save this, Callen affirms that a specific quasi-static process is non-quasi-static!

REFERÊNCIAS

[1] Abbot, M. M. and Van Ness, H.C. (1976). *Theory and Problems of Thermodynamics*, McGraw Hill, New York, p.56.

[2] Abreu, R. (1983).*Contribution to the elucidation of some fundamental problems associated with the first and second laws of thermodynamics - relativistic transformations* ,Ph. D. thesis, IST, Lisbon.

[3] Abreu, R. (1990). *Técnica*, 1, 43.

[4] Abreu, R. (1991a). *Técnica*, 2, 33.

[5] Abreu, R. (1991b). *Técnica*, 3, 39.

[6] Abreu, R. (1991c). *Técnica*, 2, Letter to the Director.

[7] Abreu, R. and Pinheiro, M. (1991). *Seminário 16/5/1991*, Complexo Interdisciplinar, I.S.T.

[8] Abreu Faro, M. and Abreu, R. (1989) *A one-dimensional model of irreversibility*, internal report, CEL-4, IST.

[9] Abreu Faro, M. and Abreu, R. (1990). About an energy-entropy principle, *Acd. of Sc.*, XXXI, Lisbon .

[10] Allis, W. and Herlin, M. (1952).*Thermodynamics and Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, p. 85.

[11] Barrow, G. *J.* (1988). *Chem. Educ.*, **65**, 122.

[12] Barrow, G. J. (1988). *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, New York.

[13] Callendar, H. (1991). Proc. Phys. Soc., **23**, 153.

[14] Callen, H. (1960). *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 62.

[15] Callen, H. (1960) *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 321.

[16] Callen, H. (1987). *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatics*, Second Edition, Fourth Printing, John Wiley & Sons, New York, 99.

[17] Caratheodory, (1909). *C. Math. Ann.*, **67**, 335.

[18] Curzon, A. and Leff, H. (1979). *Am. J. Phys.* **47**, 385.

[19] Dias de Deus(1991). Letter to the Director, *Técnica*, 2.

[20] De Broglie, M. L. (1964). *La Thermodynamique de la particule isolée*, Gauthier - Villars, Paris.

[21] Feynman, R. Leighton, R. Sands, M. (1976). *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, Reading, **I**, 39-6.

[22] Feynman, R. Leighton, R. Sands, M. (1976). *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, Reading, **I**, 44-3.

[23] Haase, R. (1969). *Thermodynamics of irreversible processes*, Addison-Wesley, Reading, 3.

[24] Huang, K. (1987). *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, p. 4.

[25] Kestin, J. (1966). *A Course in Thermodynamics*, Blaisdell, 167.

[26] Misner, C.W. Thorne and Wheeler, J.A. (1970). Gravitation, W.H. Freeman and Company, 59.

[27] Pauli, W. (1973). Thermodynamics and the Kinetic Theory of Gases, MIT Press, Cambridge, 94.

[28] Prigogine, I. (1968). *Introduction a la thermodynamique des processes irrèversibles*, Duniod, Paris, 8.

[29] Reif, F. (1965). *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill Kogakusha, Tóquio.

[30] Rumer, Y. & Ryvkin, M. (1980).*Thermodynamics, Statistical Physics and Kynetics*, MIR, Moscovo, p.28.

[31] Serrin, J. (Editor), (1980). *New Perspectives in Thermodynamics*, Springer Verlag, Nova Iorque, p. VII.

[32] Sivoukine, D. (1982). *Thermodynamique et Physique Moléculaire*, MIR, Moscovo, p. 200.

[33] Truesdell, C. (1980). *The Tragicomical History of Thermodynamics*, Springer Verlag.

[34] Yuen, C. (1970). *Am. J. Phys.*, **38**, 246.

Sobre o Autor

Rodrigo de Abreu é Investigador do Centro de Electrodinâmica do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

TÉCNICA
Revista de Engenharia
Publicação trimestral
de investigação científica e desenvolvimento

UMA REVISTA DE ENGENHARIA

A Técnica, Revista de Engenharia, tal como a Associação dos Estudos do Instituto Superior Técnico, onde se integra, acompanha, desde os primeiros tempos, a vida do Instituto.

Das suas páginas constam artigos científicos e técnicos de flagrante actualidade quantas vezes pioneiros, entre nós, de ciência nova e de novas tecnologias.

A revista tem uma periodicidade de quatro números por ano e está estruturada em perfeita adequação à intensa actividade de investigação e desenvolvimento que hoje se processa no campus de Instituto Superior Técnico.

Compreende, assim artigos convidados, comunicações científicas originais e notícias sucintas e rigorosas sobre ciência, tecnologia e desenvolvimento.

Trata-se, pois, de uma revista científica de nível o que não impede a colaboração de estudantes desde que devidamente credenciados por investigadores qualificados e de reconhecido mérito.

Torne-se assinante da Técnica.

Para mais informações contacte-nos pelo telefone 351-1-848 10 18 / 841 73 62 ou fax 351-1-847 40 14 / 849 92 42 ou escreva-nos para: Técnica, Revista de Engenharia, Av. Rovisco Pais n.° 1, P-1098–Lisboa CODEX
Publicidade: DOSSIER – Comunicação e Imagem, Lda., R. Eça de Queirós, 18 - 2.° 1000 Lisboa
Telefs. (01) 355 92 94/5 - 353 73 21 – Fax/Telef. (01) 353 73 12

Palavra chave: Ion chromatography, conductometric detection, suppressed ion chromatography, non-suppressed ion chromatography

DETECÇÃO DE SOLUTOS EM CROMATOGRAFIA IÓNICA – DETECTOR CONDUTIMÉTRICO

J. Costa Pessoa
Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex

RESUMO

Faz-se uma revisão dos fundamentos da cromatografia iónica com detecção condutimétrica com supressor e sem supressor, dando relevo especial à interdependência entre o processo de separação e o de detecção.

ABSTRACT

The basic principles of suppressed and non-suppressed ion chromatography with conductometic detection are reanalysed focusing the strict interdependence beteween the separation process and detection.

INTRODUÇÃO

O termo cromatografia iónica foi o escolhido para designar a técnica de análise de iões por cromatografia de permuta iónica usando equipamentos de HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Os aspectos fundamentais que distinguem a cromatografia de permuta iónica clássica da cromatografia iónica são o tipo de fases estacionárias e os métodos de detecção que se utilizam.

O processo de separação dos solutos na coluna é a questão central do método cromatográfico, mas a detecção das espécies separadas tem uma importância comparável. Nalguns aspectos a detecção em cromatografia iónica é mais problemática do que em muitos outros métodos cromatográficos; isto é devido a que esta é complicada pela química dos processos de separação em maior grau do que na maior parte das outras técnicas cromatográficas. Na verdade a separação e detecção estão tão intimamente ligadas entre si que os constrangimentos e requisitos de ambas têm de ser considerados simultaneamente e em pé de igualdade quando se desenvolve um procedimento cromatográfico.

Os detectores que são utilizados na detecção automática de solutos em cromatografia são normalmente classificados como universais ou selectivos. Um detector universal responde a todos (ou à maior parte) dos solutos que atravessam a célula do detector. O detector condutimétrico é um detector universal porque todos os iões conduzem a corrente eléctrica. Os detectores espectrofotométricos de radiação UV-visível e especialmente os electroquímicos são detectores selectivos pois apenas são sensíveis a alguns iões.

Têm sido utilizados de forma relativamente restricta em cromatografia iónica detectores de fotometria de chama, de absorção atómica, de emissão de plasma, de fluorescência, potenciométricos e outros. Tem sido relativamente limitada, em cromatografia iónica, a utilização do detector de índice de refracção.

Normalmente define-se resposta de um detector como sendo a variação do sinal por unidade de variação de concentração do soluto [1]. A melhor ou pior detectabilidade de um soluto por um detector depende da resposta desse detector, mas o aspecto verdadeiramente essencial é a sensibilidade, que nas técnicas analíticas é definida frequentemente como sendo a amplitude do sinal por unidade de soluto.

Em cromatografia qualquer definição de sensibilidade, para ser útil, deve conter alguma relação com o ruído do detector e este é tanto maior quanto maior for o sinal, pois a perturbação correspondente ao ruído corresponde a uma percentagem fixa da amplitude do sinal [1]. Nestas condições a sensibilidade depende fundamentalmente da relação entre as amplitudes do sinal e do ruído e é usual definir-se o limite de detecção de um sistema com base na relação sinal / ruído (ver fig. 1).

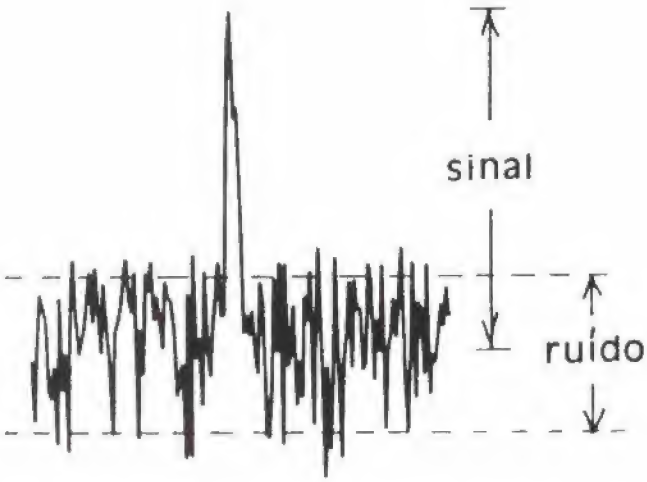


Fig. 1 – O limite de detecção é definido frequentemente como sendo a quantidade de soluto que produz um sinal que em média é duas vezes a amplitude do ruído. Em cromatografia os valores do limite de detecção para um determinado método devem ser tomados com precaução, pois para um mesmo detector a largura da banda e, portanto a altura do pico, dependem da eficiência do sistema cromatográfico.

A sensibilidade do método, que interessa que seja a melhor possível, depende da conjugação adequada entre os processos de separação e os de detecção. Neste texto procura-se evidenciar e analisar a relação íntima que existe, em cromatografia iónica, entre os processos separativos, que decorrem na coluna cromatográfica e os sistemas de detecção. Esta questão é importante em qualquer técnica de HPLC mas é especialmente crítica em cromatografia iónica. É um texto de revisão sobre as técnicas envolvendo a detecção por condutividade que também tem o objectivo de comparar a cromatografia iónica com detecção condutimétrica com e sem supressor. Em textos a publicar posteriormente analisar-se-á o caso do detector espectrofotométrico. Para uma visão global das técnicas de cromatografia iónica podem consultar-se as refs. 2 a 7. Para se ter uma noção das perspectivas de evolução recomenda-se a ref. 8.

Em cromatografia de permuta aniónica, quando uma amostra contendo um soluto é introduzida no topo de uma coluna, dão -se reacções de permuta iónica do tipo:

$$R^{+}E^{-} + A^{-} \leftrightarrow R^{+}A^{-} + E^{-} \qquad (1)$$

em que E^- é o anião do eluente, A^- o soluto e R^+ representa os grupos fixos da resina.

A constante deste equilíbrio designa-se por constante de selectividade e quando os coeficientes de actividade são próximos de um, esta pode ser escrita na forma:

$$K_{A,E} = \frac{[R^+A^-]_S\,[E^-]}{[R^+E^-]_S\,[A^-]} \qquad (2)$$

Na prática as concentrações são expressas frequentemente nas unidades de mole/1 para a solução e milimole/g para a fase da resina.

Na figura 2 (A) estão representadas de forma esquemática as concentrações dos iões imediatamente após a injecção e em 2 (B) durante a eluição dos dois solutos. Na verdade, quando se tem uma coluna de permuta aniónia em equilíbrio com um eluente Na^+E^- que a percorre continuamente, todos os grupos iónicos fixos da resina têm como contra-iões aniões E^-. Se se injecta uma amostra que contém um soluto C^+A^-, estabelece-se o equilíbrio de permuta iónica (1), sendo os iões A^- retidos por ligação aos grupos fixos da resina. Os catiões C^+ não são retidos e percorrem a coluna juntamente com o solvente da amostra e aniões E^-. Para eluir os aniões A^- é necessária a sua permuta com iões E^-; a porção de volume do eluente contendo o soluto na forma de Na^+A^- passará no detector com um volume (ou tempo) de retenção característico. Quando o ião A^- é eluído, na banda em que este se localiza há uma diminuição na concentração de E^-, pois a electroneutralidade e equivalência na reacção de permuta implicam que a concentração total de aniões permaneça constante, uma vez que a concentração dos iões Na^+ permanece constante. Na fig. 2 esquematiza-se este efeito.

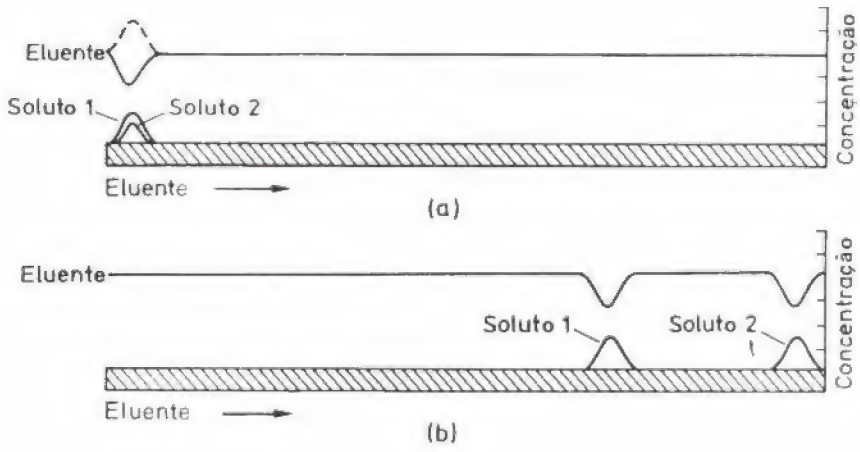


Fig. 2 – Representação esquemática das concentrações dos iões da amostra e do eluente em cromatografia de permuta iónica; em (A) representam-se as concentrações imediatamente após a injecção; em (B) as concentrações durante a eluição.

CROMATOGRAFIA IÓNICA COM DETECTOR CONDUTIMÉTRICO

O detector que tem tido maior aplicação em cromatografia iónica é o condutimétrico. Além de ser universal para a detecção de iões, é muito sensível,

resistente, relativamente barato e simples de construir com pequenas dimensões. Consiste numa célula contendo os eléctrodos entre os quais circula o efluente da coluna cromatográfica, os componentes electrónicos necessários para fazer a medida de condutância da solução (G) e um dispositivo que indique a leitura do valor medido.

A condutividade de soluções de electrólitos entre dois eléctrodos por acção de um campo eléctrico é um fenómeno bem conhecido e cuja teoria vem incluída na maior parte dos livros de Química Física e de Química Analítica. A condutância G de uma solução é dada por [2]

$$G = \frac{K}{Q} \sim \sum_{i=1}^{n} \frac{N_i \lambda_i}{1000\, Q} \text{ S. cm}^{-1} \qquad (3)$$

em que k é a condutividade da solução, Q a constante da célula e N_i e λ_i são respectivamente a normalidade e a condutividade iónica a diluição infinita do ião i.

Tal como a eq. (3) indica, todos os iões presentes na solução contribuem para a condutância da solução. Ora, como em cromatografia de permuta iónica de eluição o eluente tem de ser uma solução de um electrólito, cuja concentração é significativamente maior do que a dos iões da amostra, grande parte da condutância medida vai ser devida ao eluente. Isto tem o inconveniente de diminuir a sensibilidade do detector, pois este é obrigado a detectar muito pequenas diferenças de condutância quando os iões da amostra passam na célula, relativamente a um valor elevado que é devido ao eluente.

Este foi um dos factores que impediu o desenvolvimento da cromatografia de permuta iónica como técnica cromatográfica de alta eficiência durante alguns anos. Para o resolver foram utilizadas duas estratégias em simultâneo:

(1) Desenvolvimento de resinas de permuta iónica de capacidade baixa que permitissem a utilização de eluentes com concentrações baixas e que, portanto, correspondem a uma condutância de fundo relativamente pequena (ver por ex. as referências 2 a 6).

(2) Supressão química e/ou electrónica da condutância do eluente.

Alguns aspectos relacionados com a estratégia (1) são discutidos nas referências 1 e 3 – 6 e outros serão tratados em seguida, juntamente com a apresentação dos processos de supressão química.

CROMATOGRAFIA IÓNICA COM SUPRESSOR

Em 1975, H. Small et al [4] descreveram uma técnica que designaram por cromatografia iónica, em que era utilizado um detector condutimétrico. Na fig. 3 apresenta-se de forma esquemática a parte mais relevante do dispositivo experimental proposto.

A coluna supressora comporta-se como um reactor pós-coluna. É uma coluna de permuta iónica que se destina a converter o eluente numa solução electricamente neutra. Por exemplo, no caso da cromatografia

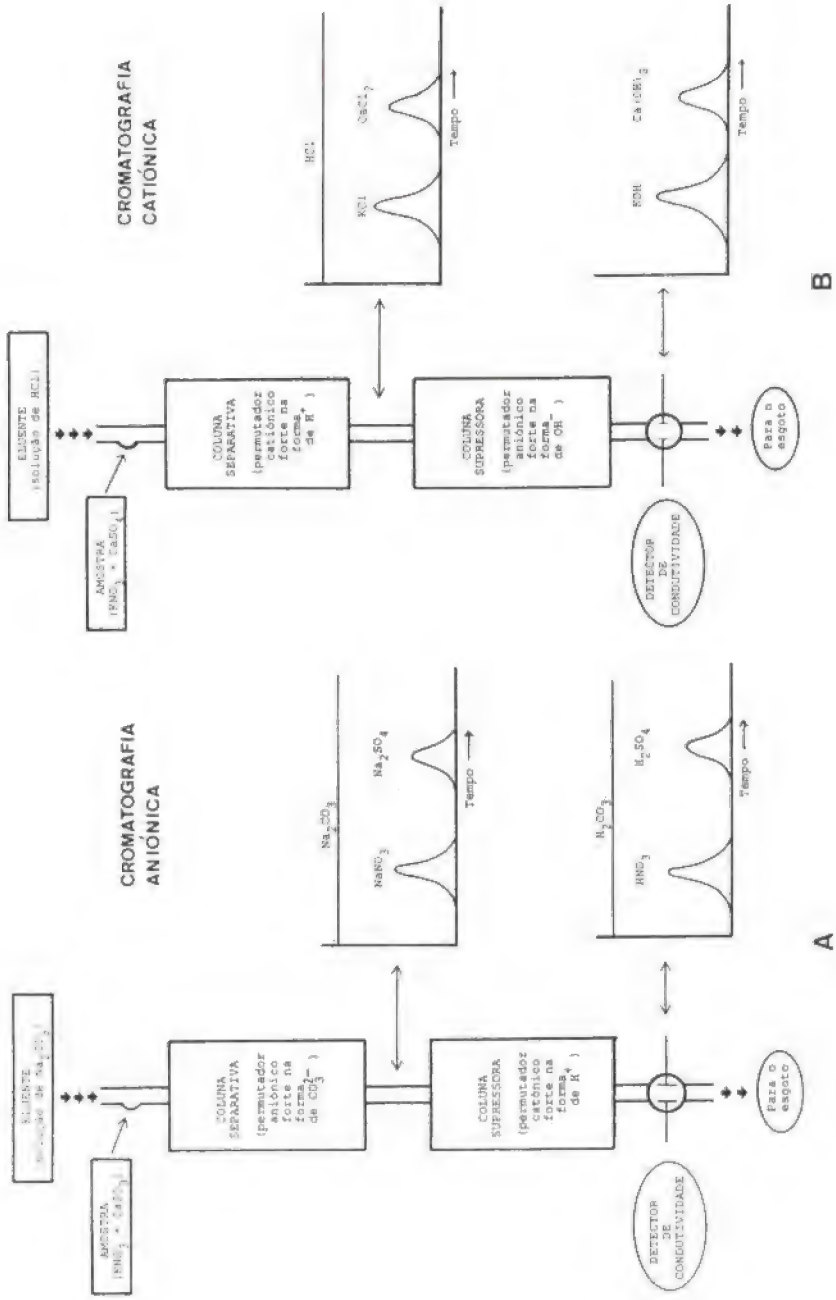


Fig. 3 – Ilustração esquemática do dispositivo experimental proposto por H. Small e al [4] para cromatografia aniónica (A) e catiónica (B). As colunas separativas contêm enchimentos com partículas pequenas de capacidade permutadora baixa; as colunas supressoras contêm enchimentos com capacidade elevada.

aniónica, com a introdução no topo da coluna dos iões NO_3^- e SO_4^{2-} vão-se estabelecer na coluna os seguintes equilíbrios de permuta aniónica:

$$(R^+)_2CO_3^{2-} + 2\,NO_3^- \rightleftharpoons 2\,R^+NO_3^- + CO_3^{2-} \qquad (4)$$

$$(R^+)_2CO_3^{2-} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons (R^+)_2SO_4^{2-} + CO_3^{2-} \qquad (5)$$

Os iões NO_3^- e SO_4^{2-} são retidos pela fase estacionária (permutador aniónico), sendo o SO_4^{2-} mais retido que o NO_3^-. À saída da coluna separativa os iões NO_3^- e SO_4^{2-} estão na forma de $NaNO_3$ e Na_2SO_4, pois os iões K^+ e Ca^{2+} não são retidos pelo permutador aniónico. Entram seguidamente na coluna supressora que está na forma de H^+; nesta coluna vai-se estabelecer o seguinte equilíbrio de permuta catiónica:

$$(R^+H^+ + Na^+ \rightleftharpoons R^+Na^+ + H^+ \qquad (6)$$

Todos os Na^+ presentes no eluente e associados aos iões da amostra vão ficar retidos pelo permutador contido na coluna supressora e os iões H^+ libertados vão reagir com o CO_3^{2-}, produzindo H_2CO_3, que é uma espécie neutra. Deu-se portanto uma supressão química da condutividade, pois o efluente da coluna supressora é uma solução de um ácido fraco, neste caso H_2CO_3, que conduz muito pouco a corrente eléctrica. Os iões NO_3^- e SO_4^{2-} vão seguidamente passar através da célula condutimétrica na forma de $H^+NO_3^-$ e $2H^+SO_4^{2-}$.

A utilização de um dispositivo experimental como o da fig. 3 (A) para a análise de aniões tem, portanto, dois tipos de efeitos contribuindo para uma maior sensibilidade do detector condutimétrico:

(1) uma diminuição apreciável na condutância do eluente, ou seja, do nível de condutância da linha de base (ver tabela 1), pelo que o ruído de fundo no detector será menor,

(2) um aumento do sinal associado aos aniões NO_3^- e SO_4^{2-} devido ao facto de atravessarem a célula do detector na forma de HNO_3 e H_2SO_4 e não de $NaNO_3$ e Na_2SO_4, pois os iões H^+ contribuem muito mais para a condutância da solução do que os iões Na^+ (ver tabela 1).

Tabela 1 – *Condutividade (µS.cm-1) de eluentes à base de soluções de carbonato e bicarbonato, para várias concentrações totais em carbonato, da ordem das que são utilizadas em diversas aplicações de cromatografia aniónica com detecção condutimétrica (ref. 5, págs. 110-5), calculadas para 25°C com base na eq. (3)*[a].

Concentração (mM)		*Condutividade da solução de eluente*	*Condutividade da solução de*
Na_2CO_3	$NaHCO_3$		H_2CO_3
9	1.2	2580	26.6
3	3	1042	20.5
1.5	2.5	620	16.7
2.2	0.75	720	14.4

[a] Nos cálculos admitiu-se:

(1) Constantes de dissociação do H_2CO_3:
$Ka_1 = 4.45 \times 10^{-7}$ e $Ka_2 = 4.7 \times 10^{-11}$

(2) K_w (água) = 10^{-14}.

(3) Condutividades iónicas a diluição infinita (S. cm^2. mol^{-1}):
$\lambda_{H^+} = 349.8$, $\lambda_{HCO_3^-} = 44.5$, $\lambda_{CO_3^{2-}} = 138.6$, $\lambda_{OH^-} = 198.6$ e $\lambda_{Na^+} = 50.1$.

(4) Nos cálculos com a eq. (3), ao utilizar as condutividades iónicas a diluição infinita (λ_i) está-se a fazer um erro por excesso na estimativa das condutividades.

Existem vários processos de optimizar a medição da condutância do efluente da coluna cromatográfica (ver por ex. a ref. 3, cap. 2 e ref. 6, págs. 255 – 261) e não se discutirão aqui quaisquer pormenores de construcção da célula do detector. Os equipamentos em que se faz a supressão química da condutância do eluente também dispõem de dispositivos para supressão electrónica.

Além dos referidos na Tabela 1 podem ser utilizados outros eluentes em cromatografia iónica com supressor. Estes têm de obedecer aos seguintes requisitos:

(1) Deverá existir um processo relativamente simples de suprimir quimicamente a condutância do eluente no supressor.

(2) Os iões da amostra que atravessam o supressor não são envolvidos em qualquer reacção que impeça a sua detecção, como por exemplo precipitação ou conversão em espécies neutras (que não seriam detectadas no detector condutimétrico).

(3) A afinidade do ião do eluente e a sua concentração devem ser tais que possibilitem uma separação adequada dos iões da amostra.

Na tabela 2 dão-se exemplos de eluentes que têm sido utilizados.

Tabela 2 – *Eluentes*[a] *que têm sido utilizados em análises de aniões e catiões por cromatografia iónica com detecção condutimétrica com supressor*

Eluente	Ião do eluente	Forma da resina do supressor	Produto da reacção no supressor
Cromatografia aniónica			
NaOH	OH^-	R^-H^+	$R^-Na^+ + H_2O$
Na_2CO_3 / $NaHCO_3$	CO_3^{2-} / HCO_3^-	R^-H^+	$R^-Na^+ + H_2CO_3$
Borato de sódio	borato	R^-H^+	R^-Na^+ + ácido bórico
Glicinato de sódio	Gly^-	R^-H^+	$R^-Na^+ + Gly$
Na_2 glutamato	Glu^{2-}	R^-H^+	$R^-Na^+ + R^-Glu.H^+$ [d]
Cromatografia catiónica			
HCl	H^+	R^+OH^-	$R^+Cl^- + H_2O$
p-PDA.2HCl [b]	p-$PDAH_2^{2+}$	R^+OH^-	R^+Cl^- + p-PDA $+H_2O$
DPP.HCl [c]	DPP^{2+}	R^+OH^-	R^+Cl^- +DPP $+H_2O$
piridina.HCl	$Py.H^+$	R^+OH^-	R^+Cl^- + Py $+H_2O$
$AgNO_3$	Ag^+	R^+Cl^-	$R^+NO_3^-$ + AgCl
$Cu(NO_3)_2$	Cu^{2+}	RNH_2	$RNH_2.Cu(NO_3)_2$

[a] – A tabela não pretende ser exaustiva. Alguns dos dados foram adaptados da ref. 1, pág. 161.

[b] – p – PDA = para – fenilenodiamina

[c] – DPP = ácido 2, 3 – diaminopropiónico

[d] – A forma do produto da reacção no supressor depende do pH. Parte do aminoácido deverá sair com o eluente na forma de ião dipolar (neutra).

Os equipamentos em que existe uma coluna supressora entre a coluna separativa e o detector condutimétrico têm alguns inconvenientes, nomeadamente:

(1) Ao fim de algum tempo de operação todos os contra-iões da coluna separativa (iões H^+ na cromatografia aniónica e OH^- na catiónica) são permutados pelos iões do eluente.

(2) O volume do vazio da coluna supressora provoca um alargamento das bandas do soluto e, portanto, uma diminuição da eficiência global do sistema cromatográfico e da sensibilidade do método.

(3) Embora a coluna supressora não deva ter um papel activo no processo de retenção dos solutos, em alguns casos dão-se trocas na ordem de eluição, e a posição exacta destes depende do grau de exaustão da capacidade do supressor (ver por ex. a ref. 1, págs. 165 – 167).

(4) Quando se usam eluentes contendo carbonato é vulgar aparecer um pico negativo cuja condutância e posição depende da concentração desta espécie no eluente e na amostra. Se a amostra contém uma concentração de carbonato superior à do eluente pode mesmo aparecer um pico positivo. A posição desta banda depende do grau de exaustão da coluna supressora e pode coincidir com a de um ião da amostra, introduzindo erros na análise (ver, por ex., a ref.1, págs. 167-169).

Atendendo aos inconvenientes das colunas supressoras, mas pretendendo manter a utilização do detector condutimétrico, foram desenvolvidos outros dispositivos de supressão química cujo princípio de funcionamento é o mesmo – supressores de membrana – mas em que os processos de supressão e de regeneração ocorrem em simultâneo.

Os primeiros supressores deste tipo disponíveis comercialmente foram os supressores de tubo oco (do inglês: 'hollow fiber membrane supressors') [7]. No entanto, devido ao volume vazio introduzido no sistema e à lentidão dos processos de transferência dos iões do regenerador para o interior do tubo contendo o eluente e vice-versa, esta primeira versão de supressores de membrana foi substituída em 1985 [9] por supressores de micromembrana do tipo que se apresenta na figura 4, que além de serem muito mais eficientes no processo de supressão, têm um volume vazio muito menor.

No supressor de micromembrana para cromatografia aniónica o efluente da coluna separativa circula entre duas membranas (M) de permuta catiónica de 50 μm de espessura, através de uma espécie de rede de um polímero ligeiramente sulfonado (RE). A solução regenadora é bombada em contra-corrente através de placas que estão também preenchidas com "redes" (ou "ecrans": do inglês "screen") de material polimérico (RR). A existência destas redes diminui o volume vazio deste dispositivo e melhora a cinética dos processos de transferência dos iões entre compartimentos exteriores e interiores, provavelmente através de mecanismos envolvendo transferência de contra-iões entre grupos iónicos

fixos ligados aos polímeros que constituem os diversos elementos do supressor.

Como a membrana através da qual se dá a permuta dos iões Na^+ pelos H^+ é constituida por uma resina de permuta catiónica, os aniões SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-} e os da amostra não a atravessam, desde que a sua concentração não seja grande demais (exclusão de iões por efeito Donnan (ver por ex. as refs. 10 e 11)).

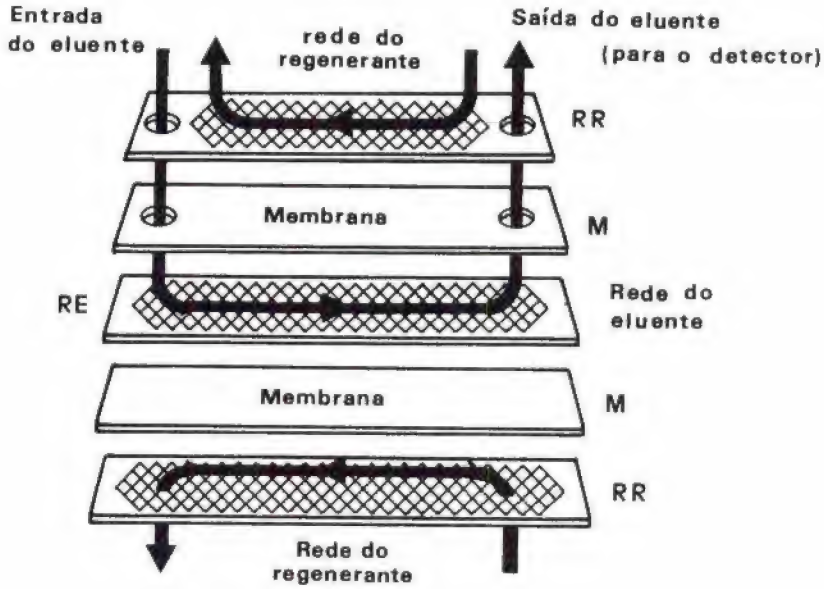


Fig. 4 – Supressor de micromembrana (para cromatografia de permuta aniónica). O funcionamento é semelhante ao do supressor esquematizado na fig. 3. O volume vazio deste dispositivo é da ordem de 50 µl e é possível, por exemplo, a remoção de Na^+ de uma solução de NaOH (0.1 M) com um caudal de 2 ml/min, obtendo-se uma condutividade de fundo (linha de base) inferior a 20 µS [3].

O funcionamento do supressor de micromembrana tem características dinâmicas e em condições normais só uma parte do total da extensão das membranas está envolvida no processo de supressão química. No seu percurso ao longo das placas RE a supressão química do eluente vai-se dando progressivamente, havendo uma transição gradual entre uma zona em que predominam os iões Na^+, HCO_3^- e CO_3^{2-} e uma zona em que a supressão já se completou e existe H_2CO_3 (ver fig. 5).

Uma vez que em condições normais de funcionamento nem toda a extensão das micro-membranas está a ser usada, existe uma margem de segurança apreciável. Aumentando a concentração de Na_2CO_3 no eluente ou o seu caudal, a zona F (fig. 5) desloca-se para a direita. Aumentando a concentração de H_2SO_4 na solução regeneradora ou o seu caudal, a zona F desloca-se para a esquerda. Na prática há limites para

os caudais e concentrações das soluções de eluente e solução regeneradora que, além de outros factores, dependem da pressão máxima que o supressor pode suportar e da possibilidade de aniões atravessarem a membrana supressora.

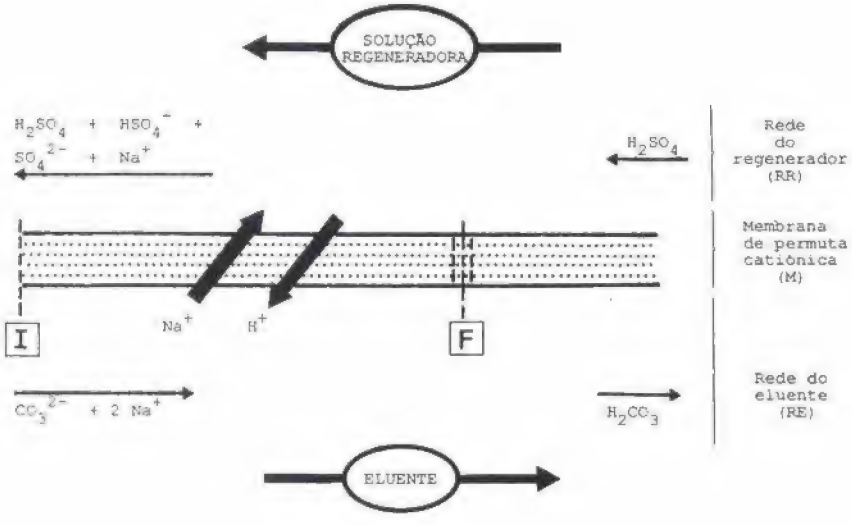


Fig. 5 – Desenho esquemático de uma parte de um supressor de micromembrana para cromatografia aniónica, admitindo que se utilizam eluentes com base em carbonato. **F** representa como que uma fronteira para a direita da qual o eluente já não contém iões Na^+, pelo que o processo de supressão já terminou. Para a esquerda de **F** situa-se a zona efectivamente utilizada no processo de supressão. A concentração de Na^+ diminui progressivamente entre **I** e **F**; o CO_3^{2-} passa progressivamente a HCO_3^- e finalmente a H_2CO_3. A localização da zona **F** depende das concentrações e caudais do eluente e da solução regeneradora.

Devido a esta "elasticidade de funcionamento" do supressor de micro-membrana e à sua grande "capacidade de supressão", a gama de análises é muito maior e são possíveis separações com gradiantes de eluentes com detecção condutimétrica. Na fig.6 apresenta-se um cromatograma obtido na separação de alguns aniões com a utilização de um supressor de micro-membrana e detecção condutimétrica.

Além doutros aspectos, uma observação deste cromatograma permite evidenciar algumas vantagens do método:

(1) Não são normalmente necessários tratamentos prévios, sendo as amostras injectadas directamente pela válvula de injecção do cromatógrafo.

(2) O tempo de análise é relativamente curto.

(3) As larguras das bandas são pequenas pelo que, apesar dos níveis de concentração serem baixos, os picos são grandes. O nível de ruído é bastante baixo. A análise continuaria a ser possível mesmo que as concentrações fossem ainda mais baixas.

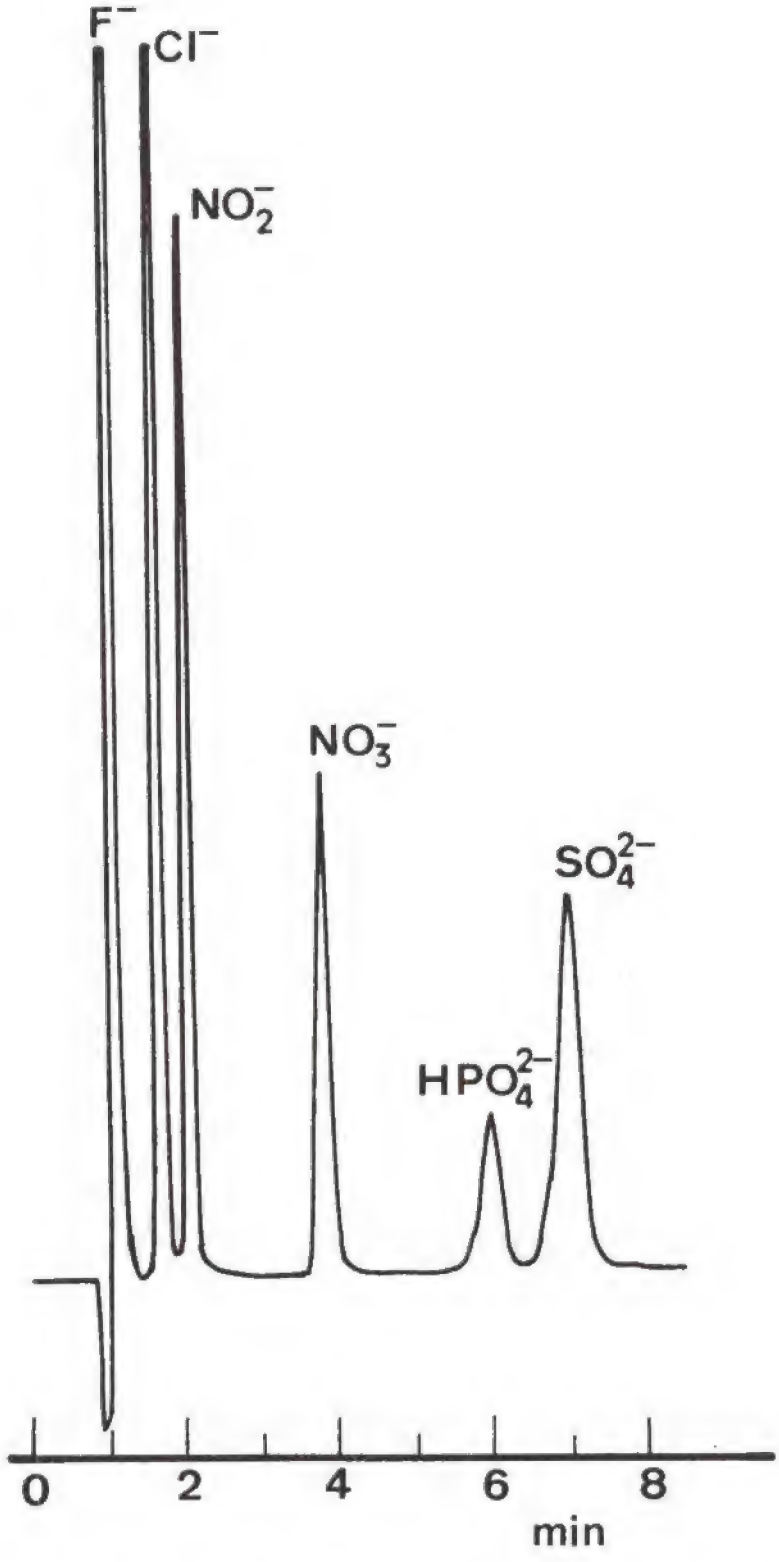


Fig. 6 – Separação de aniões (5ppm de cada) com um cromatógrafo Dionex 4000 i equipado com uma coluna AS – 4A, detecção condutimétrica com supressor de micromembrana.

Condições:

Eluente: 2.2 mM Na_2CO_3 / 0.75 mM $NaHCO_3$; caudal: 2 ml/min; volume injectado: 50 µl; condutividade de fundo: ~ 13.5 µS cm^{-1}, amplitude total da escala: 10 µS.

Na fig. 7 apresenta-se um exemplo de separação de aniões utilizando-se um processo de eluição por gradiantes. Na prática nem sempre compensa fazer este tipo de eluição a não ser que as misturas sejam muito complexas, pois:

(1) Os equipamentos que permitem variar a composição do eluente com o tempo são caros.

(2) No final do cromatograma, se se pretende fazer uma injecção, tem de se esperar bastante tempo para o reequilíbrio da coluna com a composição do eluente correspondente ao início do cromatograma.

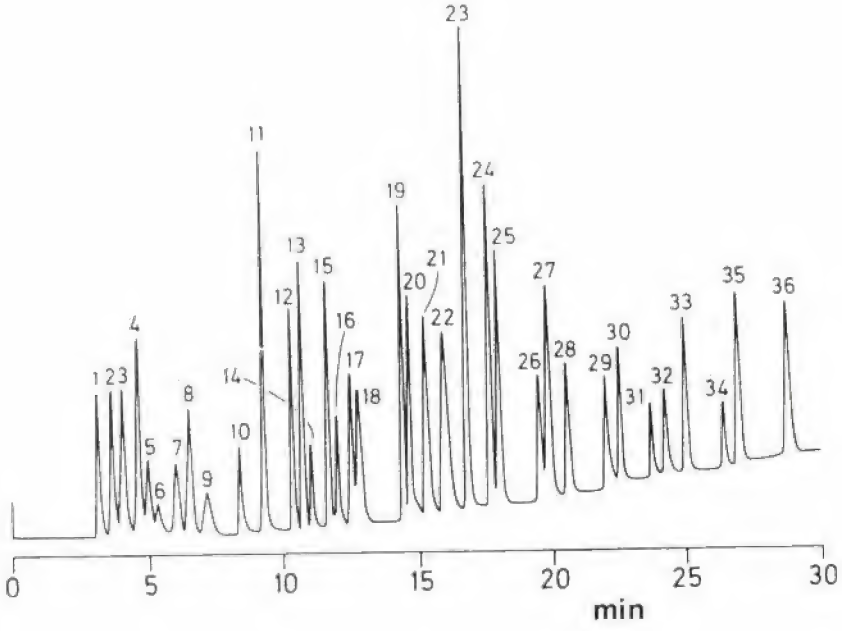


Fig. 7 – Exemplo de um cromatograma com eluição por gradiantes com uma coluna Dionex HPIC-AS5A. Trata-se de uma mistura muito complexa de iões inorgânicos e orgânicos. Eluentes: A: NaOH (0.75 mM) e B: NaOH (100 mM). Supressor de micromembrana e detecção condutimétrica. Caudal = 1.0 ml/min. Amplitude total da escala = 30 μS. Volume injectado = 10 μl. Adaptado da ref. 11. Outros dados:

Programa de gradiantes:

Tempo (min.)		5	15	30
% A	100	100	70	14
% B	0	0	30	86

Identificação dos picos:

1 – Fluoreto (1.5 ppm)
2 – α-hidroxibutirato
3 – acetato
4 – glicolato
5 – butirato
6 – gluconato
7 – α-hidroxivalerato
8 – formato (5 ppm)
9 – valerato
10 – piruvato
11 – monocloroacetato
12 – bromato
13 – cloreto (3 ppm)
14 – galactoronato
15 – nitrito (5 ppm)
16 – glucoronato
17 – dicloroacetato
18 – trifluoroacetato
19 – fosfito
20 – selenito
21 – brometo
22 – nitrato
23 – sulfato
24 – oxalato
25 – selenato
26 – α-cetoglutarato
27 – fumarato
28 – ftalato
29 – oxaloacetato
30 – fosfato
31 – arsenato
32 – cromato
33 – citrato
34 – isocitrato
35 – cis – aconitato
36 – trans – aconitato

(3) Durante a fase de equilíbrio da coluna com o eluente, se este é muito fraco (como acontece no caso da fig. 7) muitas das impurezas iónicas pre sentes, por exemplo as existentes na água utilizada para preparar o eluente, vão acumular-se na coluna. À medida que a força do eluente aumenta, estas vão sendo progressivamente eluídas e quando chegam ao detector vão dar origem a picos fantasmas, com forma e tempos de retenção dificilmente previsíveis. O ser viável ou não recorrer-se a um processo de eluição por gradiantes, entre outros factores depende da natureza do problema a resolver e do dispôr-se ou não de uma instalação adequada para a purificação da água a utilizar na preparação de eluentes.

Em 1992 a firma Dionex introduziu [12] um novo tipo de supressor de membrana – o SRS: Self-Regenerating Supressor, que quando utilizado com eluentes como o NaOH, utiliza um processo de autosupressão. Neste dispositivo, existem dois eléctrodos: um deles funciona como ânodo e é colocado entre a membrana (M) e a rede (RR) do supressor (que é semelhante ao representado na fig. 5); o outro, funciona como cátodo e é colocado exteriormente à outra rede do mesmo dispositivo (ver fig. 8).

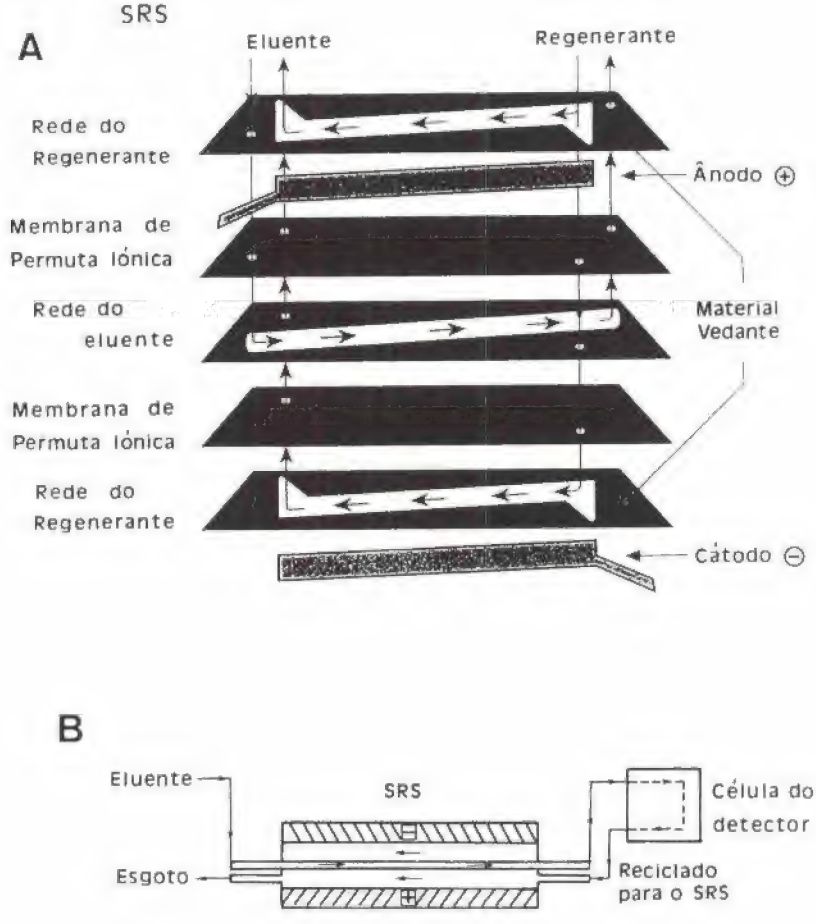
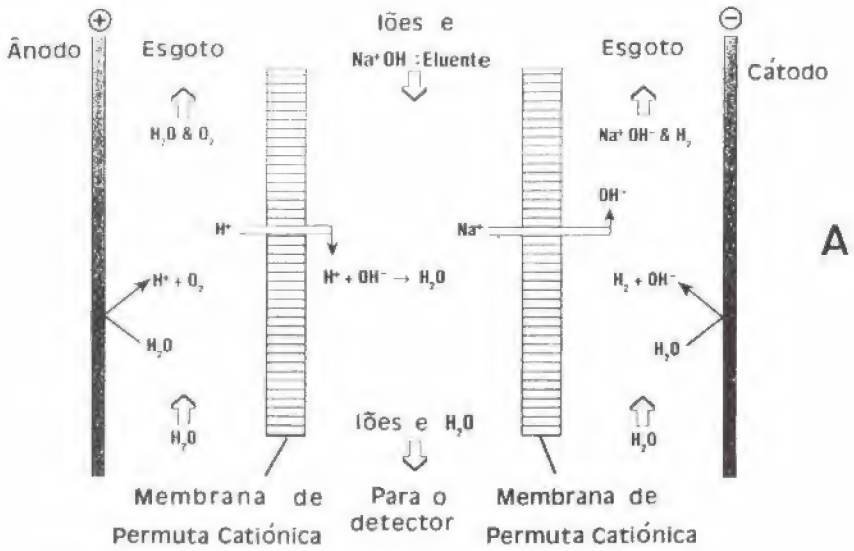
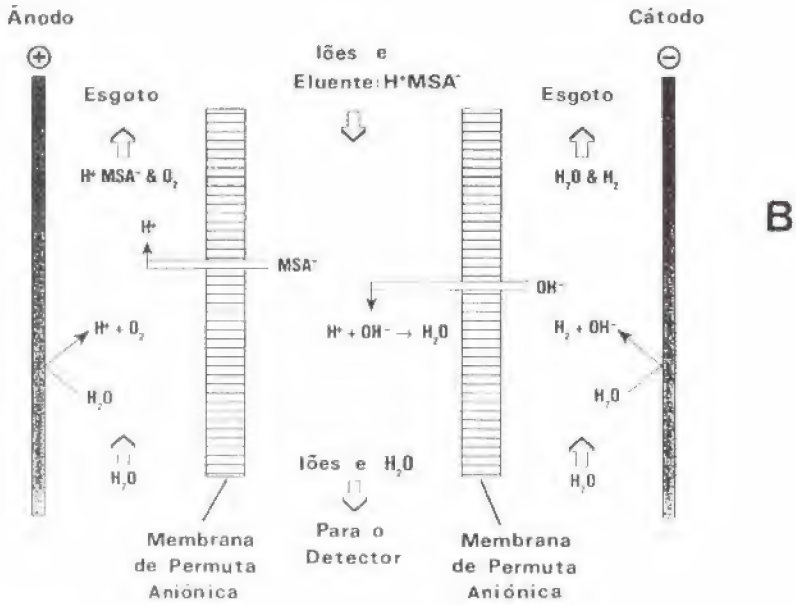


Fig. 8 – Representação de um supressor de micromembrana SRS (Self – Regenerating System). Este dispositivo é mais eficiente como supressor do que o representado na fig. 4, é compatível com solventes orgânicos e no Modo de Autosupressão não necessita de solução regenerante para funcionar, mas apena água e electricidade. Em (B) esquematiza-se o funcionamento global do SRS no Modo de Autosupressão.

Na fig. 9A está representado o modo de funcionamento do supressor SRS para a cromatografia aniónica (ASRS) com uma solução de NaOH como eluente, e na fig. 9B para a cromatografia catiónica (CSRS) com uma solu-



ASRS



CSRS

Fig. 9 — Funcionamento do SRS. O regenerante está envolvido em processos de electrólise, formando-se H^+ e O_2 (gás) na câmara do ânodo e OH^- e H_2 (gás) na câmara do cátodo. No ASRS (A) os iões OH^- são excluídos da câmara do eluente pelo efeito de exlusão de Donnan na membrana de permuta catiónica. O balanço de cargas é mantido na passagem dos H^+ para a câmara do eluente e de catiões do eluente para a câmara do cátodo. No CSRS (B) os iões H^+ são excluídos da membrana de permuta aniónica e o balanço de cargas é mantido na passagem dos OH^- para a câmara do eluente e de aniões do eluente para a câmara do ânodo.

ção de ácido metanosulfónico como eluente. Na água que passa no SRS formam-se iões H^+ na câmara do ânodo e OH^- na câmara do cátodo. A diferença de potencial aplicada nos eléctrodos que estão adjacentes às membranas facilitam o transporte de iões através delas.

No SRS os iões H^+ gerados na câmara do ânodo atravessam a membrana de permuta catiónica e reagem com os OH^- do eluente formando H_2O. Simultâneamente os catiões no eluente entram na câmara do cátodo e são eliminados

No CSRS o fluxo de iões dá-se no sentido inverso: os iões OH^- gerados na câmara do cátodo atravessam a membrana de permuta aniónica e reagem com os iões H^+ do eluente, formando água. Simultâneamente, os aniões do eluente entram na câmara do ânodo e são removidos continuamente com o fluxo de água.

Quer na ASRS, quer na CSRS, os iões da amostra passam à célula condutimétrica dissolvidos em água, que é reciclada, pois em seguida atravessa as câmaras dos cátodo e ânodo dos SRS, funcionando como solução regenerante. É o que se designa por Modo de Autosupressão (ver fig. 8B).

O SRS tem um funcionamento que é compatível com todas as concentrações dos solventes orgânicos típicos das técnicas de HPLC. Nestes casos não se aplica uma diferença de potencial e o supressor funciona de forma semelhante ao que se descreve nas figs. 4 e 5. É o que se designa por Modo de Supressão Química.

Evidenciou-se fundamentalmente o funcionamento do supressor para a análise de aniões. Para a análise de catiões o funcionamento é semelhante. Dado que para a análise de catiões existem métodos alternativos de análise (não cromatográficos) eficientes e bem estabelecidos, a cromatografia iónica não tem sido tão frequentemente utilizada na análise de catiões como de aniões. A técnica de electroforese capilar compete com a cromatografia aniónica mas de momento apenas nos casos em que se pretende analisar simultaneamente aniões orgânicos e inorgânicos, para a qual é normalmente necessária uma eluição por gradiantes.

CROMATOGRAFIA IÓNICA SEM SUPRESSOR (SINGLE – COLUMN ION CHROMATOGRAPHY)

O equipamento e métodos utilizados nas técnicas de cromatografia iónica com supressor estão patenteados pela DIONEX Corporation (para algumas unidades as patentes já caducaram). Outras firmas têm-se dedicado ao desenvolvimento de outras técnicas e tem-se dado uma grande evolução nos sistemas cromatográficos em que o eluente passa directamente da coluna separativa para o detector condutimétrico.

Este tipo de detecção torna-se possível usando:

(1) resinas de permuta iónica de capacidade muito baixa e

(2) eluentes com condutância muito baixa (ou muito elevada).

Eluentes como o benzoato ou ftalato de sódio, com têm grande afinidade por permutadores aniónicos com base em polímeros de estireno-divinilbenzeno, mesmo quando a sua concentração é relativamente baixa são eficien-

tes na eluição de aniões de colunas de permuta aniónica de capacidade adequada. Por outro lado, a condutividade iónica do Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} e de outros aniões vulgarmente analisados é substancialmente maior que a dos aniões benzoato ou ftalato. Assim, quando um dos iões da amostra permuta com um anião de eluente e vai posteriormente passar no detector condutimétrico, vai haver um aumento na condutância e, portanto, vai ser detectada uma banda devida a este ião.

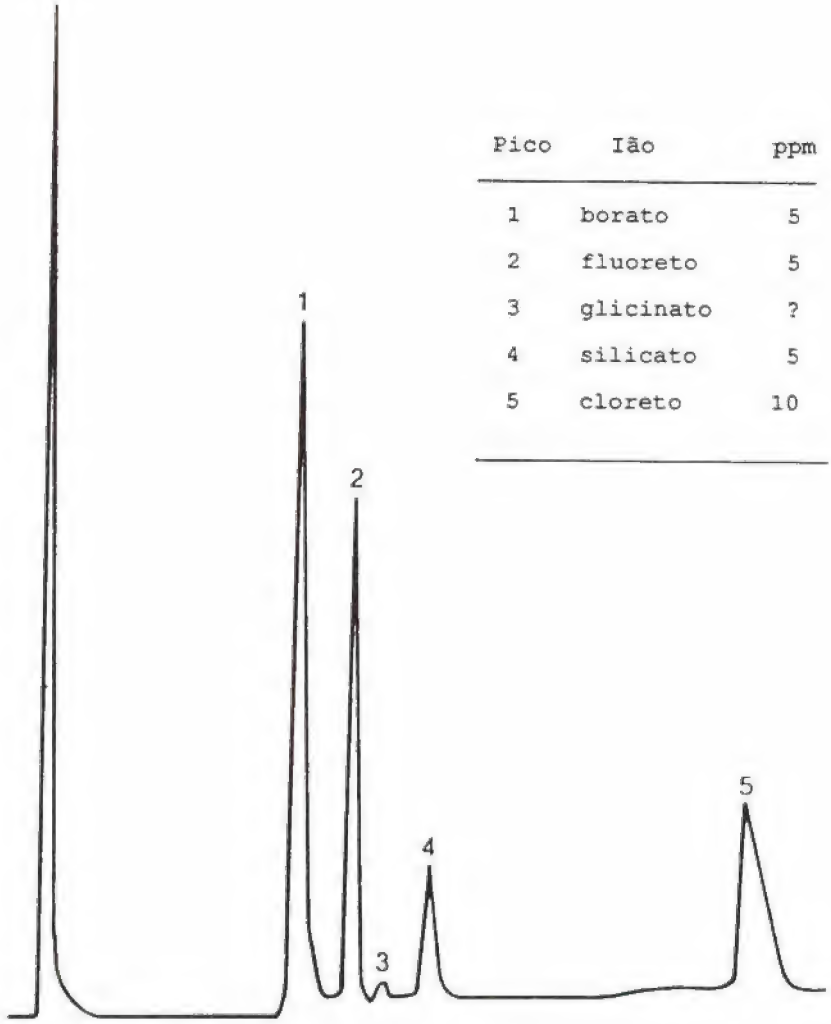
Se se utilizar como eluente uma solução de NaOH, como a condutividade iónica do ião OH^- (λ_{OH}) é muito elevada (ver tabela 1), a condutância deste eluente é relativamente elevada. Quando um anião X^- de uma amostra passa no detector, está na forma de Na^+X^-; como $\lambda_X << \lambda_{OH}$, dá-se uma diminuição da condutância. Nestas condições o cromatograma apresentará picos negativos que correspondem à passagem dos solutos. Este método de detecção costuma ser designado por 'detecção condutimétrica indirecta'.

O ião OH^- tem um poder de eluição muito baixo e as soluções de NaOH são normalmente utilizadas como eluentes para iões pouco retidos como o cianeto, acetato, arsenito, fluoreto e outros. Misturas de NaOH com pequenas quantidades de benzoato de sódio, na proporção de 1:10 a 1:50, têm um comportamento semelhante ao das soluções de NaOH, em termos de terem uma condutância elevada, mas têm um poder de eluição muito maior, permitindo a análise de misturas de aniões com retenção um pouco maior (ver por ex. a fig. 10).

Como se referiu, um dos aspectos da cromatografia iónica sem supressor é a utilização de resinas de capacidade muito baixa, tipicamente 0.01 a 0.05 meq/g. Para tornar esta técnica competitiva com a cromatografia iónica com supressor os fabricantes introduziram também diversos melhoramentos nos detectores condutimétricos e nos sistemas electrónicos de supressão da condutividade do eluente, que permitem a utilização de colunas com capacidade até pelo menos 0.2 meq/g [3]. Os eluentes são normalmente utilizados em concentrações da ordem de 10^{-4} a 5×10^{-4} M, mas há casos em que se tem usado concentrações bastante superiores (por ex. 2 x 10-2 M [3]).

Um dos aspectos fundamentais no sucesso da técnica é a selecção de um eluente contendo um anião que tenha bastante afinidade pela resina (mas não excessiva). Usam-se frequentemente como eluentes em cromatografia aniónica soluções de sais de lítio, sódio ou potássio do ácido benzoico, sulfobenzoico, p-hidroxibenzoico, ftálico, cítrico e salicílico. Estes aniões são relativamente grandes, têm uma mobilidade muito menor do que a maior parte dos aniões inorgânicos, pelo que a sua condutividade iónica é baixa. Por exemplo para o anião benzoato $\lambda_0 = 32$ $S.cm^2.mol^{-1}$, enquanto que para os iões Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} e outros a condutividade iónica a diluição infinita é da ordem de 70 $S.cm^2.mol^{-1}$ ou maior.

O benzoato costuma ser utilizado na separação de monoaniões, com concentrações da ordem de 10^{-4} – 10^{-3} M. Os eluentes contendo ftalato são preparados ajustando o pH a 6 – 7. O anião $ftalato^{2-}$ é um eluente mais forte do que o benzoato e pode ser utilizado na separação de aniões divalentes ou monoaniões muito retidos como I^-, NCS^- e o ClO_4^-. Os aniões



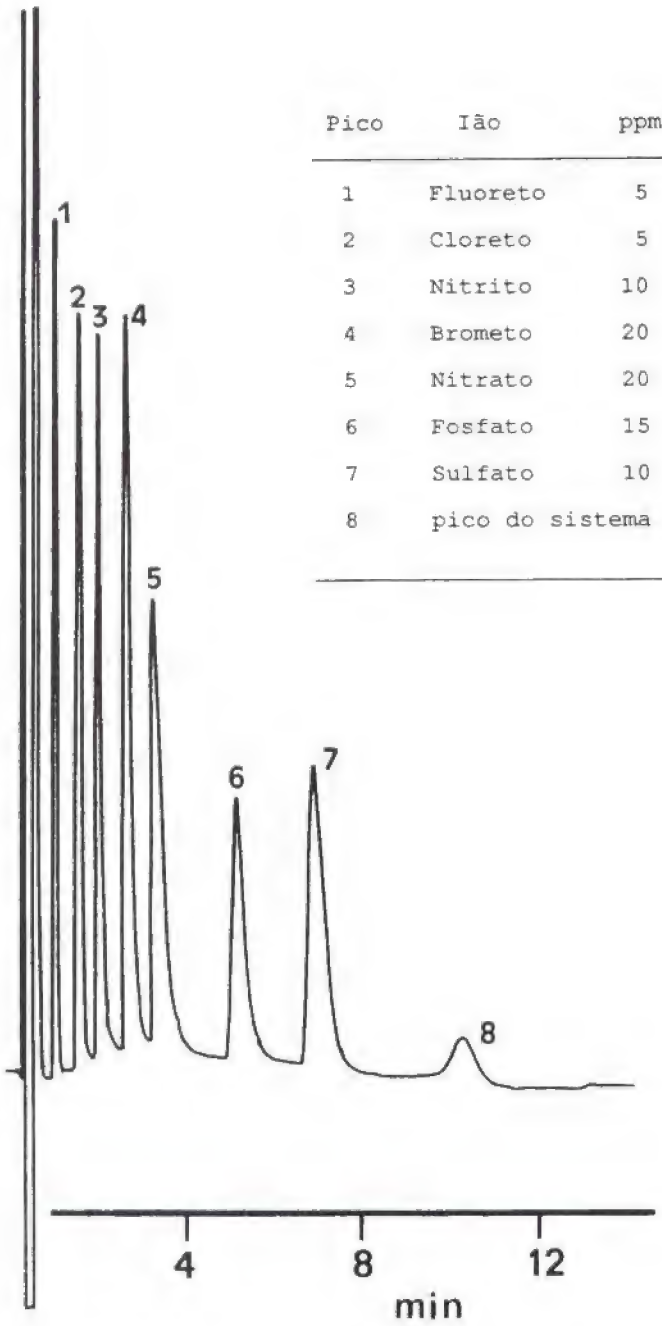
Pico	Ião	ppm
1	borato	5
2	fluoreto	5
3	glicinato	?
4	silicato	5
5	cloreto	10

Fig. 10 – Separação de aniões e detecção condutimétrica indirecta usando como eluente uma solução contendo NaOH (5 mM) e benzoato de sódio (0.1 mM) [3]. Coluna: Wescan Anion / R 269 – 029; caudal: 1.6 ml/min.

A condutividade na passagem dos solutos é menor que a do eluente. A polaridade está invertida de forma a ter-se um cromatograma com a forma usual.

pouco retidos (HCO_3^-, CH_3COO^- e F^-) não são separados com este eluente. Com os eluentes preparados a partir do ácido p-hidroxibenzoico, em que se ajustou o pH a 8.5, o grupo carboxilato está completamente ionizado e o grupo hidroxilo (pKa ~ 9.3) está parcialmente dissociado. Na solução estão então presentes os aniões mono e divalentes do eluente, tornando-se possível analisar o F^- e o SO_4^{2-} num único cromatograma (ver fig. 11).

Podem também ser utilizadas soluções de ácidos fracos como eluentes e com algumas vantagens. Por exemplo no caso do ácido benzóico, em que $K_a = 6.25 \times 10^{-5}$, pode calcular-se que uma solução 1.25×10^{-3} M está 20 % ionizada, ou seja, a concentração de iões benzoato e H^+ é de ~ 2.5×10^{-4} M. Comparando os tempos de retenção de diversos aniões, utilizando estas duas soluções como eluentes, verificou-se serem muito próximos [15]. Ora,



Pico	Ião	ppm
1	Fluoreto	5
2	Cloreto	5
3	Nitrito	10
4	Brometo	20
5	Nitrato	20
6	Fosfato	15
7	Sulfato	10
8	pico do sistema	

Fig. 11 – Cromatograma em que se separam 8 aniões com um eluente contendo 4 mM de ácido p-hidroxibenzoico, 2% de metanol, pH = 8.5 e condutividade aproximadamente 280 µS cm^{-1}. Coluna Metrohm PRP – X100, caudal: 2 ml/min, volume injectado: 100 µl [14].

a eluição de um anião da amostra A^- ligado à coluna, envolve a permuta com um anião benzoato (Bz^-):

$$R^+A^- - H^+ + Bz^- \rightleftharpoons R^+Bz^- + A^- \qquad (7)$$

$$\uparrow\downarrow$$

$$HBz$$

Se o eluente fosse unicamente uma solução de Na^+Bz^-, a formação de uma banda contendo Na^+A^- reduziria a concentração de Na^+Bz^- nessa zona na mesma proporção (ver fig. 12A). No entanto, com uma solução de ácido benzoico o equilíbrio é dinâmico e este está sempre 20 % ionizado. Isto significa que uma grande parte dos iões Bz- consumidos na reacção de permuta aniónica são repostos pela dissociação de ácido benzoico, o que paralelamente aumenta a concentração de iões H^+ na zona da banda A^-. Este efeito melhora consideravelmente a sensibilidade na detecção pois o ião H^+ tem uma condutividade iónica muito elevada (ver fig. 12B).

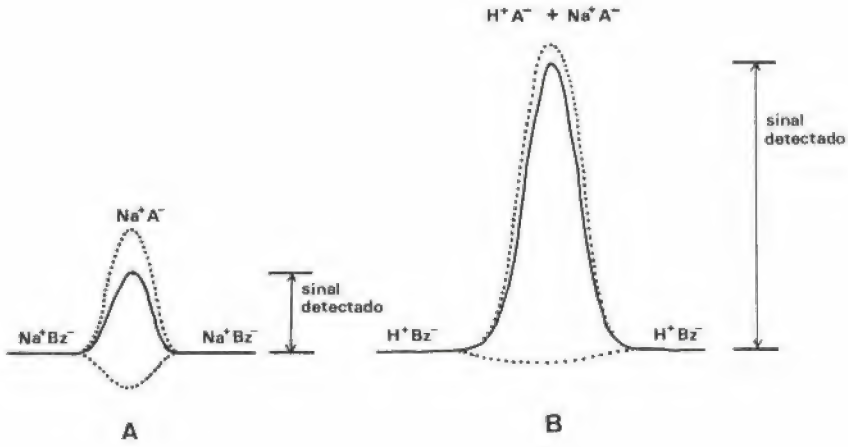


Fig. 12 – Comparação da detecção condutimétrica de um anião A^-:
(A) eluente benzoato de sódio e
(B) ácido benzóico (com concentração tal que a concentração de benzoato é igual à de (A)).

Além do ácido benzoico têm sido utilizados outros ácidos monopróticos e dipróticos tais como os ácidos nicotínico, sucínico, cítrico, salicílico, etc [16]. Genericamente, a eficiência dos eluentes ácidos na eluição e separação de vários tipos de aniões depende:

(1) do grau de ionização do eluente – quanto maior for a concentração do anião do eluente, maior o seu poder de eluição. Devem ter-se em conta os valores de Ka1 e Ka2.

(2) da interacção do anião do eluente com a resina – quanto maior for essa interacção, maior o seu coeficiente de selectividade e, portanto, o seu poder de eluição. Aniões de eluentes com estrutura semelhante à da matriz da resina interactuam fortemente com o permutador. Os aniõs contendo anéis benzénicos são deste tipo (benzoato, benzosulfonato, p-hidroxilbenzoato, etc.).

Os eluentes ácidos são adequados para a separação de aniões orgânicos e inorgânicos de ácidos relativamente fortes. No entanto, aniões como o cianeto, borato, arsenito e silicato só estão na forma aniónica a

pH elevado. Em muitos casos soluções de sais de benzoato, benzosulfonato, etc. podem ser utilizadas. Uma alternativa é utilizar soluções de NaOH como eluente utilizando o detector condutimétrico. Nesta técnica, como já se referiu, os aniões da amostra aparecem como picos negativos e como o ião OH^- é um eluente muito fraco, pode aumentar-se a força do eluente adicionando pequenas quantidades de benzoato de sódio (ver fig. 10), continuando os aniões da amostra a ser detectados como picos negativos.

PICOS DO SISTEMA

Aparecem por vezes bandas negativas relativamente largas quando se usam eluentes ácidos em cromatografia aniónica. A posição e a largura destas bandas dependem principalmente da coluna e eluentes utilizados e em menor grau do tipo de amostra. Estas bandas designam-se por picos do sistema. Podem distinguir-se dos picos da amostra injectando água desionizada; se a banda aparecer, deverá tratar-se de um pico do sistema.

Num processo cromatográfico, à medida que o eluente circula ao longo da coluna estabelece-se o equilíbrio de permuta iónica deste com a resina. No entanto, pode também ocorrer um segundo processo, que envolve a adsorção da forma neutra do eluente pela matriz da resina. Quando se injecta uma amostra ou apenas água desionizada, este equilíbrio de adsorção é pertubado pois a concentração do anião do eluente na amostra injectada é diferente (normalmente menor ou mesmo nula) e são desadsorvidas moléculas do eluente. Aliás, basta que o pH da amostra seja superior ao do eluente para que se dê a ionização de algumas moléculas do eluente adsorvidas e a sua desadsorção [3]. Depois da banda do solvente da amostra passar, dá-se uma re-adsorção de moléculas do eluente pelo enchimento da coluna; a concentração deste diminui, a condutividade também e regista-se o pico do sistema quando esta "banda" passa no detector condutimétrico, que neste caso é negativo.

Se o pH da amostra for inferior ao do eluente, quando a banda do solvente da amostra passa pelo enchimento dá-se uma adsorção adicional de moléculas do eluente. Posteriormente dá-se a desadsorção do "excesso" de moléculas adsorvidas e quando esta fracção do volume do eluente passa no detector condutimétrico regista-se um pico do sistema, que neste caso é positivo.

Pode reduzir-se ou mesmo eliminar-se o pico do sistema adicionando eluente à amostra ou ajustando o seu pH antes de a injectar.

O tempo de retenção do pico do sistema é maior para resinas com porosidade e área superficial elevada e quando a polaridade do permutador e do eluente são semelhantes [3]. Há diversas modificações que se podem fazer no eluente ou no enchimento para deslocar o pico do sistema para tempos de retenção que não interfiram na detecção dos aniões a analisar. Conforme o problema que se põe assim se deverão escolher as condições a utilizar e normalmente os fabricantes de equipamentos já fornecem "receitas" que são adequadas a grande parte das situações. Por exemplo, pode variar-se a polaridade da resina ou do eluente (por exem-

plo variando o seu pH), ou adicionar pequenas percentagens de solventes orgânicos (ex. metanol, acetonitrilo, acetona) ao eluente.

Nas técnicas de cromatografia iónica sem supressor não é normalmente possível fazer eluição com gradiantes, pois à medida que se aumenta a força do eluente, o que é usualmente feito através de um aumento na concentração do ião deslocador, a sua condutividade aumenta, pelo que a linha de base muda progressivamente, inviabilizando uma detecção dos iões da amostra em condições satisfatórias. Alguns fabricantes conseguiram contornar estas dificuldades. Por exemplo a Waters desenvolveu uma técnica de eluição com gradiantes para cromatografia aniónica (isoconductive gradient method [17]) em que se aumenta a força do eluente sem que a sua condutividade varie significativamente. A possibilidade de usar esta técnica resulta da escolha criteriosa de um eluente fraco A, que contém um catião com condutividade iónica elevada, e de eluente forte B, contendo um catião com condutividade iónica baixa, de tal modo que na mistura de A e B em quaisquer porporções, a condutividade da solução resultante seja sempre a mesma. À medida que se aumenta a percentagem da solução B, aumenta a força do eluente e conseguem-se separações relativamente rápidas (ver por exemplo a fig. 13).

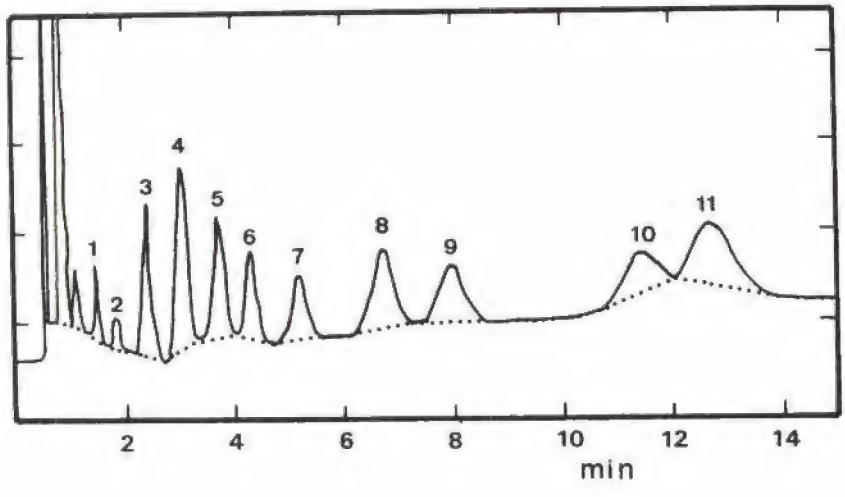


Fig. 13 – Separação de aniões com a técnica de eluição com gradiantes "isocondutivo" da Waters [17].

Identificação dos iões:

Ião	*ppm*	*Ião*	*ppm*	*Ião*	ppm
1. Fluoreto	1	5. Brometo	4	9. Oxalato	10
2. Carbonato	2	6. Nitrato	4	10. Cromato	10
3. Cloreto	2	7. Fosfato	6	11. Molibdato	10
4. Nitrito	4	8. Sulfato	4		

A cromatografia iónica com supressor foi a técnica que foi desenvolvida em primeiro lugar. Posteriormente foram desenvolvidas técnicas em que não eram utilizados processos químicos e surgiu logo a discussão, que se manteve até hoje, de qual dos dois tipos de técnicas é melhor para a análise de iões. Dois dos aspectos que são fundamentais na avaliação de qualquer método cromatográfico são a sensibilidade e gama de resposta dinâmica linear. Neste âmbito o comportamento destas duas técnicas de cromatografia iónica é diferente e para o evidenciar vão-se abordar as seguintes questões:

(i) De que é que depende a sensibilidade?

(ii) Que factores limitam a sensibilidade nos dois métodos?

(iii) Como se pode actuar para melhorar a sensibilidade?

(iv) De que maneiras estes factores afectam a gama de resposta dinâmica linear.

Para se discutir o problema Small (ref. 1, págs. 180 – 188) fez simulações das respostas do detector condutimétrico na análise de catiões (Na^+ e K^+); foi escolhido este exemplo pois é aquele em que há maior número de pontos comuns nas técnicas com e sem supressor: ambas usam um permutador catiónico de baixa capacidade como fase estacionária e um ácido diluído, ex. HCl ou HNO_3, como fase móvel.

Nas simulações dos cromatogramas admite-se que o volume da coluna (V_T) é 2 ml, o volume vazio (V_M) 0.8 ml, a capacidade da resina 0.01 meq/ml, os coeficientes de selectividade são 1.6 ($Na^{+)}$ e 2.3 (K^+), o volume injectado100 µl, o número de pratos teóricos é 3000 e que as bandas têm um perfil gaussiano. No cálculo das condutâncias admite-se que é valida a lei das condutividades iónicas independentes de Kolrausch (tal como se tem admitido anteriormente) e usam-se os valores tabelados de condutividade iónica a diluição infinita. Toma-se $Q = 1\ cm^{-1}$.

Na cromatografia iónica sem supressor as bandas dos solutos aparecem como picos negativos, devido a que na banda do soluto há iões H^+ que são substituídos por iões Na^+ ou K^+. Ter-se-á então que o sinal do detector condutimétrico em µS é dado por:

$$(\Delta G)_{Na} = 1000\ C_{Na}\ (\lambda_{Na} - \lambda_H) \qquad (8)$$

$$(\Delta G)_K = 1000\ C_K\ (\lambda_K - \lambda_H) \qquad (9)$$

em que C_{Na} e C_K são as concentrações do Na^+ e K^+ em qualquer ponto das respectivas bandas. Na prática é vulgar inverterem-se as polaridades para que os picos do cromatograma apareçam com a sua apresentação mais usual.

Na cromatografia catiónica com supressor as bandas dos solutos aparecem sobre uma linha de base que é essencialmente água desionizada.

Ter-se-á então que o sinal do detector condutimétrico é positivo e em μS é dado por:

$$(\Delta G)_{Na} = 1000\ C_{Na}\ (\lambda_{Na} - \lambda_{OH}) \qquad (10)$$

$$(\Delta G)_{K} = 1000\ C_{K}\ (\lambda_{K} - \lambda_{OH}) \qquad (11)$$

Num sistema real há sempre impurezas que vêm com o eluente ou que são introduzidas no supressor, admitindo-se uma condutância de 2 μS para a linha de base.

Nas simulações, Small [1] admitiu que o alargamento de banda introduzido por um supressor de micro-membrana (ver fig. 4) é desprezável e que não é necessário terem-se em conta alargamentos de banda devido a outros volumes vazios dos sistemas, uma vez que se admite que são semelhantes para os dois métodos e o objectivo das simulações é ter uma ordem de grandeza relativa dos sinais.

Resta então incluir a contribuição do ruído de fundo. Há várias origens para este, mas a principal é o controlo deficiente da temperatura do fluxo que passa na célula condutimétrica [1]. Admitindo uma tolerância no controlo de temperatura de ± 0.005 °C e que é adequado tomar-se um coeficiente de variação da condutância com a temperatura de 2% / °C, vem que a incerteza na medida da condutância da linha de base é de ± 0.01%. Admite-se ainda [1] que o ruído intrínseco do detector é de 0.01 μS, independentemente do sinal que é medido. Este ruído apenas se torna importante quando o sinal da linha de base é muito baixo.

Considerando que o eluente é HCl (0.005 M), podem calcular-se os volumes e tempos de retenção para o Na^+ e K^+. Na fig. 14 apresentam-se alguns cromatogramas simulados.

Em (A) e (B) a injecção é de 10 ppm de Na^+ e K^+. Em (A) a condutância correspondente à linha de base é aproximadamente 2100 μS e o ruído aproximadamente 0.2 μS; em (B), (D) e (F) o ruído corresponde praticamente ao ruído intrínseco (0.01 μS). Conclui-se que, quer em A quer em B, é possível quantificar com grande precisão os dois iões, sendo indiferente a escolha do método.

No entanto, quando as concentrações são de 1ppm, o ruído em (C) já começa a afectar a precisão da medida da altura ou área dos picos, enquanto que em (D) o ruído é quase imperceptível. Quando as concentrações são de 0.1 ppm é praticamente impossível quantificar devidamente os sinais obtidos na cromatografia iónica sem supressor (E), enquanto que na cromatografia iónica com supressor (F) a quantificação ainda pode ser feita com boa precisão.

É a grande diferença no ruído que provoca a diferença entre os resultados dos dois métodos. Uma solução possível para diminuir a condutância da linha de base na cromatografia iónica sem supressor e, portanto, diminuir o ruído, é usar um eluente com menor concentração. No entanto, para que o Na^+ e K^+ sejam eluídos com aproximadamente os mesmos tempos de retenção, terá de se diminuir proporcionalmente a capacidade do permutador.

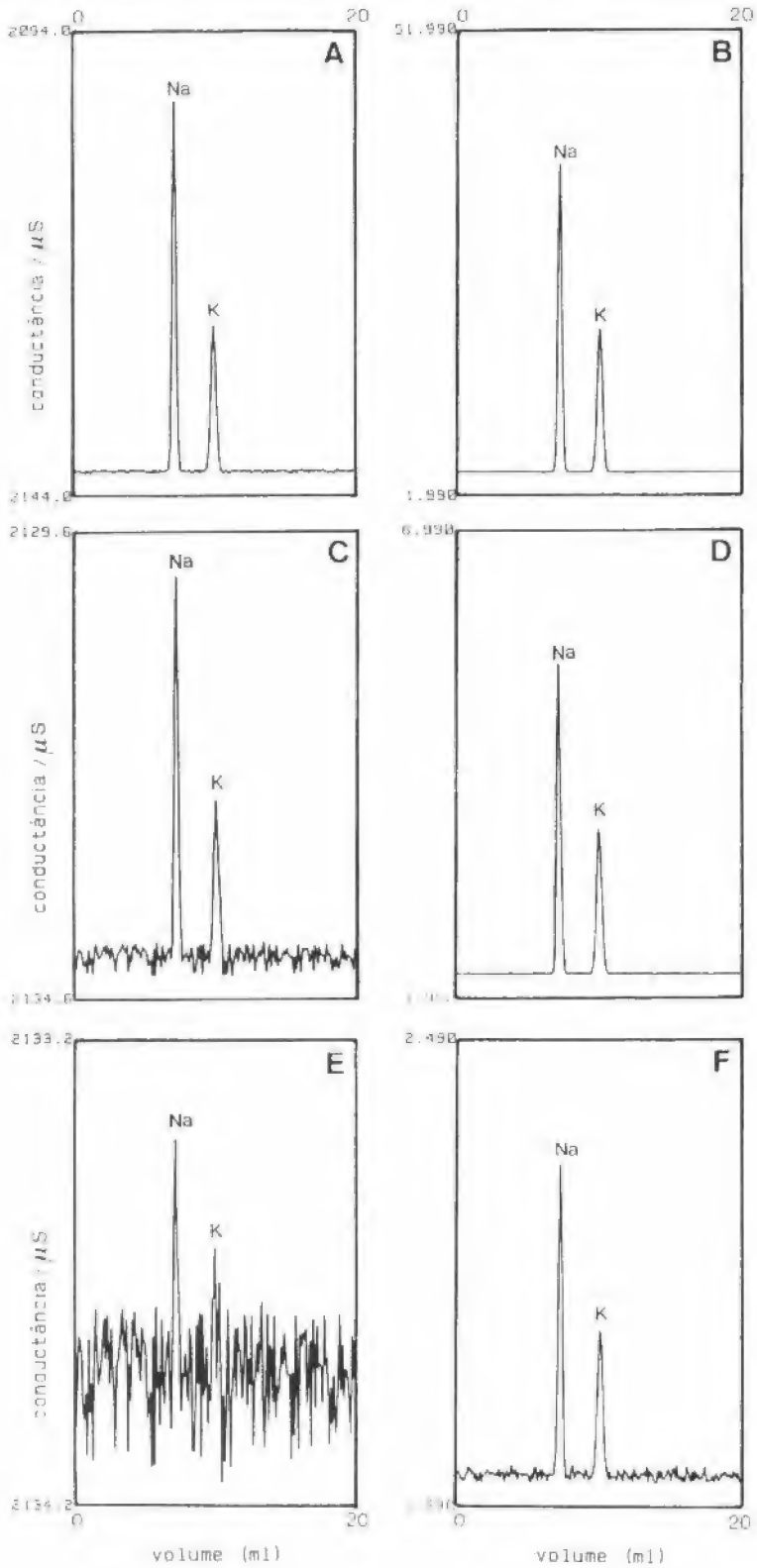


Fig. 14 – Comparação dos sinais do detector condutimétrico em cromatografia iónica sem supressor (A, C, E) e com supressor (B, D, F). Simulação por computador da análise de Na^+ e K^+ (ver texto). A e B correspondem à injecção de 10 ppm de cada ião sendo a amplitude total do eixo das condutâncias de 50 µS; em C e D as injecções são de 1 ppm e a amplitude de 5 µS; em E e F as injecções são de 0.1 ppm e as amplitudes totais das escalas são 1 µS (E) e 0.5 µS (F). Adaptado da ref. [1].

Na fig. 15 concretiza-se um procedimento desse tipo: a concentração do HCl passa de 0.005 M a 0.0005 M e a capacidade da resina de 0.01 a 0.001 meq/g; verifica-se de facto um grande aumento na relação sinal / ruído. Esta estratégia é vulgar em cromatografia iónica sem supressor quando se pretende melhorar a detectabilidade [1, 3, 6].

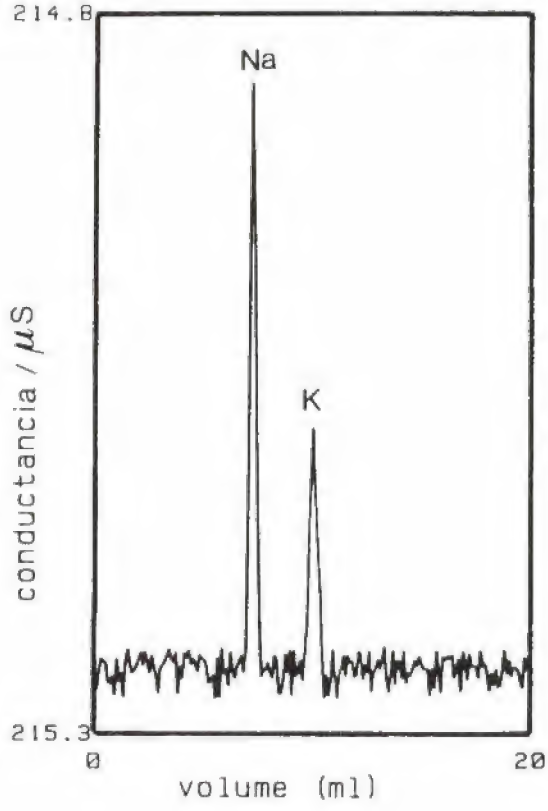


Fig. 15 – Simulação por computador do sinal do detector condutimétrico em cromatografia iónica sem supressor para a injecção de 0.1 ppm de Na^+ e K^+ [1]. As condições são as mesmas das da fig. 14 (E) mas a concentração do eluente e capacidade da resina são dez vezes menores. Devido à diminuição da condutância correspondente à linha de base, o valor absoluto do ruído também diminui e a relação sinal / ruído fica muito mais favorável e comparável à da fig. 14 (F).

A diminuição da capacidade da resina para 0.001 meq/g vai no entanto ter como consequência que o sistema cromatográfico fica muito mais susceptível a sobrecarregar-se a coluna. Ou seja, em termos de detectabilidade a situação correspondente à fig. 14 (F) é comparável á da fig. 15, mas a gama de resposta dinâmica linear será mais favorável para a técnica em que se usa supressor, pois a capacidade do permutador é dez vezes maior. Além disso, os detectores de micromembrana utilizados actualmente permitem uma eficiência na supressão muito boa, pelo que se poderá aumentar a concentração do eluente e, consequentemente a capacidade da resina, aumentando a gama de resposta dinâmica linear [1]. Este aspecto constitui outra vantagem da cromatografia iónica com supressor.

As simulações incluídas na fig. 14 evidenciam ainda que deve ter-se cuidado na avaliação da sensibilidade de um método. Por exemplo, verifica-se que os sinais em (A) são maiores do que em (B), o que poderia levar a

concluir que a resposta na técnica de cromatografia iónica sem supressor é melhor. No entanto, como a característica que é fundamental na avaliação da sensibilidade é a relação sinal / ruído, esta conclusão não seria válida.

Deve-se ainda notar que as simulações que se apresentaram são válidas para comparar os dois métodos de detecção condutimétrica em condições idênticas e que não indicam as capacidades (em termos absolutos) de cada método no que respeita aos limites de detecção.

Na comparação dos dois métodos de detecção condutimétrica há outros aspectos que podem ser importantes. Por exemplo, na aquisição de um aparelho de cromatografia iónica com supressor o preço da unidade de supressão química e acessórios deve ser tido em conta; no entanto, para que um aparelho utilizando métodos sem supressão química possa ter boas especificações para competir com os outros, terá eventualmente de ter sistemas complexos de termostatização da célula condutimétrica e / ou supressão electrónica, que acabam por originar preços comparáveis.

Do ponto de vista operacional, quando se pretende adquirir um cromatógrafo iónico há muitos aspectos a comparar mas que nem sempre são fáceis de verificar ou quantificar. Por exemplo: estabilidade da linha de base, tempo necessário para "arrancar" com o sistema, possibilidade de aparecimento de picos do sistema ou outras perturbações, maior ou menor facilidade de preparação, complexidade, preços e duração dos eluentes. Estes aspectos estão condicionados pelo tipo de sistema de detecção condutimétrica utilizada: com ou sem supressor, e dependem também das diversas soluções que os diferentes fabricantes desenvolveram para optimizar e compatibilizar as separações e sistemas de detecção.

BIBLIOGRAFIA

[1] H. Small, "Ion Chromatography", Plenum Press, New York, 1989.

[2] G. W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis", 5.ª Ed., Mc. Graw – Hill Book Co., New York, 1985, Cap. 18.

[3] D. T. Gjerde e J. S. Fritz, "Ion Chromatography", Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heiderberg, 2.ª ed., 1987.

[4] H. Small, T. S. Stevens e W. C. Bauman, Anal. Chem., 1975, **47**, 1801.

[5] O. Shpigun e Yu. A. Zolotov, "Ion Chromatography for Water Analysis", Ellis Horwood Limited, 1988.

[6] P. R. Haddad e P.E. Jackson, "Ion Chromatography. Principles and Applications", Elsevier, Amsterdam, 1990.

[7] T. S. Stevens, J. C. Davis e H. Small, Anal. Chem., 1981, **53**, 1488.

[8] P. K. Dasgupta, Anal. Chem., 1992, **64**, 775A.

[9] J. Stillian, L.C. Mag., 1985, **3**(a), 802.

[10] D. C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis", W. H. Freeman and Co., 2.ª Ed., New York, 1987, págs. 653 – 4.

[11] Dionex Corporation, Document No. 032654, (RO3), 1987.

[12] Dionex Corporation, Document No. LPN 034748 15M, 1992.

[13] M. Laubli, P. Bruttel e R. Dorig, Methrom – Monographies, "Chromatographie Ionique. Théorie, Colonnes et éluants", IC 1 – 01.

[15] D. T. Gjerde e J. S. Fritz, Anal. Chem., 1981, **53**, 2324.

[16] J. S. Fritz, D. L. Duval e R. E. Barron, Anal. Chem., 1984, **56**, 1177.

[17] Ion Chromatography Notes, Waters Chromatography Division, Vol.1, nb. 1, 1987.

Heron Castilho
- Lisboa

— Execução e Coordenação de Projectos Gerais

— Coordenação e Fiscalização de Obras

— Assessorias Tecno-Administrativas de Empreitadas

— Consultadorias Técnicas

ENPESIN Projectos e Gestão de Obras, Lda.

Av. Eng. Arantes e Oliveira, 5 - S/L-C 1900 Lisboa Telef.: 80 25 05 Fax: 80 27 03

Secção Portuguesa do Instituto de Combustão

Sede: IST, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex

Missão:
Contribuir para a modernização e optimização dos sectores industriais Portugueses que têm como despesas de base custos associados à produção, transferência e conversão de energia por processos de combustão.

Actividades em 1994/95:

- Ciclo de seminários e acções de formação especializada.
  - Controlo e manutenção de processos de combustão industrial.
  - Novas tecnologias para a redução da emissão de poluentes.
  - Combustão de resíduos.
  - Modelação físico-matemática da combustão.
  - Co-geração.
  - Técnicas de diagnóstico em combustão.
- Coferência anual
- Dinamização de um Gabinete Técnico de Consultadoria
- Lançamento de uma Revista Técnica trimestral - "Combustão, energia e ambiente"

Secretariado e Inscrição de Sócios:
IST, Dept. Eng.ª Mecânica a/c Graça Pereira – Tel.: 841 73 79 Fax: 849 61 56

HP

HIDROTÉCNICA PORTUGUESA

Metropolitano de Lisboa. Futura estação da Pontinha

Planeamento de recursos
Hidráulica agrícola e urbana
Aproveitamentos hidroeléctricos
Estruturas especiais
Vias de comunicação
Engenharia litoral e portuária
Redes e instalações de gás
Ordenamento do território e edificações
Gestão e fiscalização de empreendimentos

HIDROTÉCNICA PORTUGUESA
CONSULTORES PARA ESTUDOS E PROJECTOS, LDA. – Edifício HP – Rua da Guiné – 2685 SACAVÉM – Telex: 18180 HP Lx – Fax: 941 86 65

aeist

Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico

Secção de Folhas

Somos especialistas em fotocópias de qualidade!

Fotocópias a cores e a preto.
Encadernações e plastificações.
Impressão rápida e entrega imediata.

Temos os melhores preços do mercado!

Contacte-nos!

Av. Rovisco Pais
1000 Lisboa

Tel.: 848 08 80
Fax: 848 40 14

NATUREZA E ESTRUTURA DA REVISTA TÉCNICA

1 – SOBRE A NATUREZA DA REVISTA E SEUS ARTIGOS

A Técnica, Revista de Engenharia, da AEIST, vem desde os primeiros tempos do Instituto Superior Técnico. Das suas páginas constam artigos científicos de alto nível, quantas vezes os primeiros que, entre nós, abordaram e introduziram matérias então contemporâneas no domínio da Engenharia e das Ciências Básicas afins.

Professores ilustres, com notável regularidade, com entusiasmo e utilidade, colaboraram com a Técnica. Escreveram na Técnica.

Sendo assim, a Técnica é e ganhou a legítima autenticidade de uma revista científica.

Entende a actual Direcção ser conveniente prestar algum esclarecimento sobre a natureza dos artigos que se esperam e sobre as normas que se deverão respeitar. Para bem de todos, para a valorização e perenidade de uma publicação que é um exemplo louvável e raro.

Sem prejuizo da oportuna introdução de qualquer notícia, a Técnica reserva, fundamentalmente, três espaços de intervenção:

- ***Artigos Convidados***
- ***Comunicações Científicas***
- ***Notas sobre Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento.***

Os Artigos Convidados, dois por cada número, incidirá um deles sobre matéria de Engenharia e o outro sobre Ciências Básicas. A formulação desses convites é da competência da Direcção da Técnica e não se confina necessáriamente aos docentes e investigadores do I.S.T., serão dirigidos a quem se entenda especialmente competente para tratar matéria que se sabe actual e oportuna.

Pomos especial interesse em artigos que abordem, com generalidade, um determinado assunto e que o enquadrem num dado contexto científico ou tecnológico.

Apreciaríamos que a forma, sem quebra de rigor, nem dispensa de formalismo, revista, no entanto, uma clareza que permita recomendar esse artigo aos alunos do Instituto ou de outras Escolas Universitárias. Estes artigos são redigidos em português.

As Comunicações Científicas reservam-se à apresentação de resultados originais e devem ser devidamente referenciadas. Estas comunicações não são obrigatóriamente escritas em português, mas não o sendo deverão ser escritas em inglês ou francês.

As referências, que devem ser introduzidas ao longo do texto, o enquadramento científico do autor, são condições essenciais de aceitação.

Poderão os alunos apresentar comunicações científicas mas dessas comunicações, quando de um só autor estudante, deve constar a clara notícia de que o assunto foi discutido e consensualmente aceite por um investigador de reconhecido mérito.

As Notas sobre Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento, destinar-se-iam a uma notícia breve sobre qualquer novidade no domínio científico, tecnológico ou de significante influência no actual desenvolvimento da Sociedade.

Considera-se essencial que essas notícias, embora sintéticas, sejam

rigorosas no trato dos assuntos e facultem referências e parâmetros que permitam aferir a real e efectiva importância de aquilo que se noticía.

A Técnica recorrendo a uma eventual colaboração de alunos formulará aos diversos especialistas convites para a apresentação dessas notas, ou simplesmente as aguardará e com interesse.

2 – EXTENSÃO E NORMAS DE APRESENTAÇÃO

Os Artigos Convidados deverão ter uma extensão de 6 a 8 páginas num processamento convencional de texto.

As Comunicações Científicas devem confinar-se a uma extensão de 4 a 6 páginas. Às notas sobre Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento atribui-se uma extensão de 2 a 4 páginas.

Solicita-se aos autores que apresentem os seus originais em diskette com o texto e figuras em MS Word.

Excepcionalmente, poder-se-á aceitar textos sob a forma impressa corrente mas os originais em diskette terão preferência para efeito de publicação, em caso de coincidência de data de apresentação.

À Técnica reserva-se o direito de devolver texto para que ele seja apresentado em diskette e também, quando for o caso, se reduza à extensão anteriormente definida

ROBOT DE SOLDADURA POR PONTOS

Um compromisso de
40 anos
com os caminhos de ferro

CORTE POR LASER

ROBOT DE SOLDADURA POR ARGO

RECORREMOS ÀS TÉCNICAS MAIS AVANÇADAS
NO CÁLCULO, DESENHO E FABRICAÇÃO
PARA FORNECER O MAIS ALTO PADRÃO DE QUALIDADE

C.P. LINHA DE SINTRA

C.P. LINHA DA PÓVOA

METROPOLITANO DE LISBOA

SOREFAME
GRUPO SENETE

Se não conhece CYPECAD
não acreditará em milagres.

NOVO CYPECAD ESPACIAL v 1.94

C/ CÁLCULO E DESENHO
- LAJES VIGOTAS
- LAJES MACIÇAS
- LAJES FUNJIFORMES MACIÇAS

CARACTERÍSTICAS DOS PROGRAMAS CYPECAD:

- O software mais completo, que se converteu num standard do cálculo de estruturas.
- Introdução gráfica de dados de características únicas. Análise gráfica de dados e resultados.
- Possibilidade de estruturas com qualquer tipo de geometria, tipos de secção, carga, etc.
- Saída analítica de dados e resultados (impressora e ficheiro) e gráfica de planos (impressora, plotter ou DXF).
- Consultadoria técnica e informática constante a todos os utilizadores (linha directa assistência CYPE).
- Aperfeiçoamento e desenvolvimento contínuo de todos os programas.

CYPECAD ESPACIAL: 550 C.

ATENÇÃO!

Não duvide em solicitar, usando o cupão junto, informação mais detalhada sobre qualquer um dos outros módulos:
- CYPECAD SAPATAS
- CYPECAD RECTICULAR
- CYPECAD ESTRUTURAS METÁLICAS

ACREDITE EM MILAGRES

Empresa: ..... SOLICITEM MAIS INFORMAÇÕES
Nome: .....
Direcção: .....
Telef.: ..... C. Postal: .....
Fax: .....

soluções de informática, lda.

AVENIDA DA LIBERDADE (EDIF. GRANJINHOS), 432 - 1.º (5.º PISO); SALA 28 - 4700 BRAGA
TELEFS. (053) 20546/615881 - FAX (053) 611788

facilita os seus cálculos